

# **Untersuchungen zur Relaxation von Anregungszuständen im Lichtsammelkomplex des Photosystems II höherer Pflanzen sowie im Halbleiter Cadmiumsulfid mittels Vierwellenmischung**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**d o c t o r   r e r u m   n a t u r a l i u m**

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Diplom-Physiker Frank Hillmann

geboren am 03. Oktober 1967 in Neubrandenburg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Bernhard Ronacher

Gutachter: 1. Prof. Dr. Joachim Voigt

2. Dr. habil. Volkhard May

3. Prof. Dr. Gernot Renger

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2001



**Schlagwörter**

Vierwellenmischung, Photonenecho, Anregungsenergietransfer, Phasenrelaxation

**Keywords**

four-wave mixing, photon echo, excitation energy transfer, dephasing

## Zusammenfassung

Methoden der transienten Vierwellenmischung mit Femtosekunden-Zeitauflösung werden angewendet, um die Phasen- und Energierelaxation optisch selektiv erzeugter Anregungszustände im Lichtsammelkomplex II höherer Pflanzen (LHC II) sowie im Halbleiter Cadmiumsulfid (CdS) bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Für den LHC II werden die Ergebnisse der Messungen des zeitaufgelösten und integrierten Zweipuls-Photonenechos mit Resultaten aus Pump-Test-Experimenten verglichen, um unter Einbeziehung von Literaturdaten Rückschlüsse über den Charakter der phasenzerstörenden Prozesse zu ziehen und Zusammenhänge zu Strukturdaten des Komplexes aufzudecken. Die vorliegende Arbeit liefert erstmals einen systematischen Überblick über die totalen Phasenrelaxationszeiten  $T_2$  im Bereich der  $Q_y$ -Bande des LHC II von 640 bis 685 nm bei 5 K.

Das bei 5 K beobachtete Photonenechosignal am LHC II zeigt in Abhängigkeit von der Verzögerung der beiden Anregungsimpulse ein multiexponentielles Abklingen, das auf die Überlagerung der Einflüsse mehrerer Relaxationsprozesse zurückgeführt wird. Dabei lassen sich drei charakteristische Bereiche der Phasenrelaxationszeit unterscheiden, die verschiedenen phasenzerstörenden Prozessen zugeordnet werden. Ein Vergleich mit Resultaten aus Pump-Test-Experimenten führt zu der Schlußfolgerung, daß die Phasenrelaxation im LHC II bei 5 K für Wellenlängen  $\leq 675$  nm im wesentlichen durch den Energietransfer auf einer sub-ps Zeitskala bestimmt wird. Für Wellenlängen  $> 675$  nm steigt die Phasenrelaxationszeit stark an und wird insbesondere im Bereich der tiefsten Anregungszustände um 680 nm durch reine Phasenzerstörung dominiert. Ab 20 K setzt bei dieser Wellenlänge ein zusätzlicher phasenzerstörender Prozeß ein, der mit steigender Temperatur zu einem mäßigen linearen Anstieg der Phasenrelaxationsrate  $(T_2)^{-1}$  führt. Die Ursache ist vermutlich ein Aufwärts-Energietransfer. Im Bereich der Chlorophyll a-Absorption vernichten außerdem (physiologisch irrelevante) Multiexzitoneneffekte die Kohärenz der angeregten Zustände, verursacht durch die hohe Anregungsintensität. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Erhaltung der Kohärenz für die Funktionalität des LHC II eine untergeordnete Rolle spielt. Die wesentlichen Prozesse sind der schnelle räumliche Energietransfer und die Energierelaxation auf das Niveau des primären Elektrondonators P680 im Reaktionszentrum.

Am Halbleiter CdS wird erstmals ein mittels Zwei-Photonen-Absorption angeregtes Photonenecho beschrieben, das in Abhängigkeit von der Wellenlänge charakteristische Quantenbeats mit einer Periode von 700 bis 800 fs zeigt. Das stark gedämpfte periodische Echosignal tritt sowohl für positive als auch für negative Verzögerungszeiten  $\tau$  der Anregungsimpulse auf, wobei die Abklingzeit für  $\tau > 0$  mit  $170 \pm 10$  fs doppelt so groß ist wie für  $\tau < 0$ . Als Quelle dieses Vierwellenmischungssignals kommt ein weitab vom thermischen Gleichgewicht befindliches Hochdichte-Gas aus freien Ladungsträgern, Exzitonen und Biexzitonen in Betracht. Die Quantenbeats können einer Überlagerung der Response von Exzitonen- und Biexzitonenzuständen zugeordnet werden. Dafür sprechen sowohl das Auftreten von Beats für  $\tau < 0$  mit der halben Abklingzeit wie für  $\tau > 0$  als auch die Beat-Periode. Das schnelle Abklingen des Photonenechos kann auf eine Phasenzerstörung zurückgeführt werden, die durch die Energierelaxation der hochenergetischen, hoch angeregten Ladungsträger aufgrund der Wechselwirkung mit Phononen verursacht wird.

## Abstract

Transient four-wave-mixing experiments with femtosecond resolution are performed in order to investigate phase and energy relaxation processes of optically excited states in the light harvesting complex II of higher plants (LHC II) and in the semiconductor cadmium sulfide (CdS) at different wavelengths and temperatures. Extensive studies of the time resolved and integrated two-pulse photon echo on LHC II are combined with pump-probe experiments. Results of both methods together with literature data are used to characterize the nature of dephasing processes and to reveal connections with structural data of the complex. This study gives the first systematic survey of total dephasing times  $T_2$  in the spectral region of the  $Q_y$ -absorption band of LHC II from 640 to 685 nm at 5 K.

In the case of LHC II, the photon echo signal at 5 K monitored as a function of delay between both excitation pulses shows a multi-exponential decay which is attributed to the superposition of several relaxation processes. Three characteristic dephasing time domains can be distinguished, ascribed to different dephasing processes. Comparing photon echo and pump-probe results it can be concluded that dephasing in LHC II at 5 K and for wavelengths  $\leq 675$  nm is dominated by the fast excitation energy transfer on a sub-ps time scale. At wavelengths  $> 675$  nm the total dephasing time increases drastically. The loss of coherence of the lowest excited states around 680 nm at 5 K is mainly determined by pure dephasing. An additional dephasing process, probably uphill energy transfer, occurs at temperatures higher than 20 K leading to a moderate linear rise of the dephasing rate  $(T_2)^{-1}$  with increasing temperature. Furthermore, the dephasing in the spectral region of chlorophyll a absorption is affected by (physiologically irrelevant) multi-excitonic effects caused by the high excitation energy. In summary, it can be concluded that the preservation of coherence plays a minor role in the functionality of LHC II. The main processes are the fast spatial excitation energy transfer and the energy relaxation down to the energetic level of the primary electron donor P680 of the reaction center.

Investigations of four-wave mixing signals of the semiconductor CdS resulted in the first description of a two-photon excited photon echo in CdS showing characteristic quantum beats with a period of 700 to 800 fs in dependence on wavelength. The strongly damped periodical echo signal is found for both positive and negative delay times  $\tau$  between the excitation pulses. The decay time for  $\tau > 0$  amounts to  $170 \pm 10$  fs and is twice as large as for  $\tau < 0$ . The origin of this four-wave mixing signal is discussed in terms of a high-density gas of free carriers, excitons and excitonic molecules highly out of equilibrium. Observed quantum beats are probably due to the superposition of the nonlinear response originating from excitonic and biexcitonic states. This assumption is confirmed by the observation of beats for  $\tau < 0$  with a decay time half as large as for  $\tau > 0$  and the beating period. The fast decay of the photon echo is consistent with the energy relaxation of the highly excited carriers due to interactions with phonons.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>10</b>
1.1	DIE PHOTOSYNTHESE .....	10
1.2	LHC II - DER LICHTSAMMELKOMPLEX DES PHOTOSYSTEMS II .....	13
1.3	ANREGUNGS- UND RELAXATIONSPROZESSE IM LHC II .....	15
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>20</b>
2.1	ELEKTROMAGNETISCHE WELLEN IM MEDIUM .....	20
2.2	DER DICHEMATRIX-FORMALISMUS.....	24
2.2.1	<i>Energie- und Phasenrelaxationszeit .....</i>	<i>25</i>
2.2.2	<i>Störungstheoretische Entwicklung.....</i>	<i>27</i>
2.2.3	<i>Feynman-Diagramme .....</i>	<i>29</i>
2.3	VIERWELLENMISCHUNG .....	32
2.3.1	<i>Vom induzierten Gitter zum Photonenecho .....</i>	<i>32</i>
2.3.1.1	Das induzierte Gitter .....	33
2.3.1.2	Phasen Anpassung .....	34
2.3.1.3	Das transiente Besetzungsgitter .....	35
2.3.1.4	Der experimentelle Zugang zur Phasenrelaxation.....	36
2.3.2	<i>Das Zweipuls-Photonenecho .....</i>	<i>37</i>
2.3.3	<i>Einfarbige Pump-Test Experimente.....</i>	<i>42</i>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>44</b>
3.1	DAS FEMTOSEKUNDEN-LASERSYSTEM .....	44
3.1.1	<i>Aufbau.....</i>	<i>44</i>
3.1.1.1	Femtosekunden-Oszillator und Stretcher .....	45
3.1.1.2	Regenerativer Verstärker und Kompressor .....	46
3.1.1.3	Optisch-parametrischer Teil.....	48
3.1.2	<i>Parameteroptimierung.....</i>	<i>49</i>
3.1.2.1	Verringerung der spektralen Breite.....	49
3.1.2.2	Verringerung der Fluktuationen.....	52
3.2	OPTIMIERUNG DES MEßPROZESSES .....	55
3.2.1	<i>Automatisierung.....</i>	<i>55</i>
3.2.2	<i>Meßwerterfassung nach dem Track&amp;Hold-Prinzip.....</i>	<i>56</i>
3.2.3	<i>Synchron-Chopper .....</i>	<i>57</i>
3.2.4	<i>Rauschunterdrückung durch Fourieranalyse .....</i>	<i>59</i>
3.2.5	<i>Streulichtminimierung .....</i>	<i>62</i>

<b>4</b>	<b>DEGENERIERTES ZWEIPULS-PHOTONENECHO AM LHC II.....</b>	<b>64</b>
4.1	MATERIAL UND METHODEN .....	64
4.1.1	<i>Der Meßaufbau .....</i>	64
4.1.2	<i>Direkte integrale Meßmethode.....</i>	66
4.1.3	<i>Zeitauflösende Meßmethode.....</i>	68
4.1.3.1	Meßprinzip .....	68
4.1.3.2	Erzeugung des Torimpulses.....	69
4.1.3.3	Bestimmung der Torimpulsdauer .....	71
4.1.4	<i>Untergrundfreie integrale Meßmethode .....</i>	71
4.1.5	<i>LHC II-Präparation .....</i>	73
4.2	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	74
4.2.1	<i>Bemerkungen zur Anregungsintensität und zur Stabilität der Proben ...</i>	74
4.2.2	<i>Das Kohärenz-Artefakt .....</i>	76
4.2.3	<i>Die Datenanalyse .....</i>	78
4.2.3.1	Das Modell .....	78
4.2.3.2	Das Optimierungsprogramm.....	81
4.2.3.3	Die Festlegung der inhomogenen Verbreiterung .....	82
4.2.3.4	Die Fehlergrenzen.....	83
4.2.4	<i>Die Wellenlängenabhängigkeit der Phasenrelaxationszeit bei 5 K.....</i>	83
4.2.4.1	Experimentelle Ergebnisse .....	83
4.2.4.2	Vergleichbarkeit von Photonenecho und transienter Absorption.....	87
4.2.4.3	Ergebnisse der Datenanalyse und Diskussion.....	88
	Der Wellenlängenbereich von 640 bis 660 nm .....	89
	Der Wellenlängenbereich von 660 bis 670 nm .....	90
	Der Wellenlängenbereich von 670 bis 675 nm .....	91
	Multiexzitoneneffekte .....	92
	Der Wellenlängenbereich von 680 bis 690 nm .....	95
4.2.5	<i>Die Temperaturabhängigkeit der Phasenrelaxationszeit bei 680 nm.....</i>	96
4.2.5.1	Experimentelle Ergebnisse .....	96
4.2.5.2	Ergebnisse der Datenanalyse und Diskussion.....	97
<b>5</b>	<b>EINFARBIGE PUMP-TEST-EXPERIMENTE AM LHC II.....</b>	<b>100</b>
5.1	EINLEITENDE BEMERKUNGEN .....	100
5.2	MATERIAL UND METHODEN .....	101
5.2.1	<i>Die LHC II-Proben .....</i>	101
5.2.2	<i>Der Meßaufbau .....</i>	101
5.2.3	<i>Die Datenanalyse.....</i>	103
5.3	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	104

5.3.1	<i>Wellenlängenabhängigkeit der transienten Absorption .....</i>	<i>104</i>
5.3.2	<i>Linienformanalyse der transienten Absorption bei 640 nm .....</i>	<i>108</i>
<b>6</b>	<b>SCHLUßFOLGERUNGEN FÜR DIE FUNKTIONALITÄT DES LHC II .....</b>	<b>112</b>
<b>7</b>	<b>DEGENERIERTE VIERWELLENMISCHUNG AM CDS.....</b>	<b>118</b>
7.1	EINLEITENDE BEMERKUNGEN .....	118
7.1.1	<i>optische Anregungen in Halbleitern und Pigment-Protein-Komplexen</i>	<i>118</i>
7.1.2	<i>hochenergetische Anregungszustände im Cadmiumsulfid.....</i>	<i>120</i>
7.2	CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN PROBE .....	122
7.3	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	123
7.3.1	<i>Zeitauflösende Messungen.....</i>	<i>124</i>
7.3.2	<i>Der Einfluß von Intensität und Dauer der Anregungsimpulse .....</i>	<i>126</i>
7.3.3	<i>Die Wellenlängenabhängigkeit.....</i>	<i>129</i>
7.3.4	<i>Der Einfluß der Temperatur .....</i>	<i>130</i>
7.3.5	<i>Diskussion.....</i>	<i>131</i>



## Abkürzungsverzeichnis

2PE	Zweipuls-Photonenecho
3PE	Dreipuls-Photonenecho
4WM	Vierwellenmischung
CD	Zirkulardichroismus ( <i>circular dichroism</i> )
Chl (a/b)	Chlorophyll (Chlorophyll a bzw. b)
DAS	Amplitudenspektrum der Abklingkomponenten ( <i>decay associated spectrum</i> )
FWHM	Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
HB	Hole-Burning
LHC II	Lichtsammelnder Chlorophyll a/b-Protein-Komplex des Photosystems II ( <i>light harvesting complex II</i> )
OPA	optisch-parametrischer Verstärker ( <i>amplifier</i> )
OPG	optisch-parametrischer Generator
PS I / PS II	Photosystem I / Photosystem II
PT	Pump-Test
RC	Reaktionszentrum ( <i>reaction center</i> )
rel. E.	relative Einheiten
RT	Raumtemperatur
SHG	Erzeugung der 2. Harmonischen ( <i>second harmonic generation</i> )
T <sub>1</sub>	longitudinale bzw. Energielaxationszeit
T <sub>2</sub>	transversale bzw. Phasenrelaxationszeit
TA	transiente Absorption
Ti:Sa	Titan-Saphir



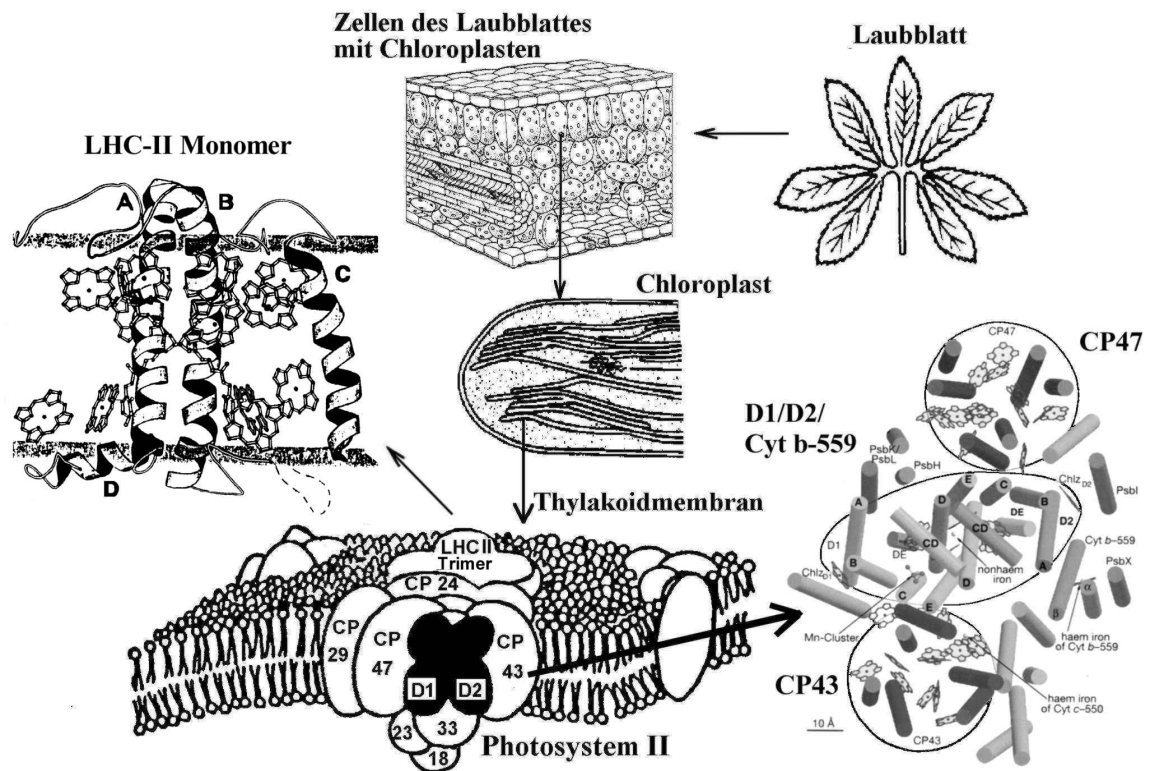


Abb. 1: Hierarchischer Aufbau des Photosystems II.

Quellen: [5] (Laubblatt und Blattquerschnitt), [84] (Chloroplast), [67] (PS II-Membranfragment), [49] (LHC II-Monomer) und [98] (Kernkomplex des PS II)

An den oxygenen photosynthetischen Prozessen ist eine Reihe hoch spezialisierter Chlorophyll-Protein-Komplexe (CP) beteiligt, die sich zwei in Serie arbeitenden Photosystemen (PS I und PS II) mit jeweils spezifischen Aufgaben zuordnen lassen. Erst vor kurzer Zeit ist es gelungen, den PS II-Kernkomplex des Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* in hoher Qualität zu kristallisieren und mittels Röntgenbeugung die molekulare Struktur mit einer Auflösung von 0.38 nm zu entschlüsseln [98]. Die Struktur des Reaktionszentrums anoxygener photosynthetischer Bakterien, die nur ein Photosystem besitzen, ist dagegen bereits seit 1985 bekannt [23].

Die meisten Untereinheiten des Photosyntheseapparates höherer Pflanzen sind in die Thylakoidmembran eingebettet, man sagt, sie sind intrinsisch. Nur einige kleinere (extrinsische) Komplexe sind außen angelagert. Die Thylakoidmembran befindet sich in speziellen Zellorganellen, den Chloroplasten (Abb. 1). Dort bilden sie einerseits dicht gepackte Stapel (Grana), andererseits existieren aber auch Bereiche mit größeren Zwischenräumen (Stroma). Der Photosyntheseapparat der Cyanophyta umfaßt ebenfalls zwei Photosysteme, weicht jedoch bezüglich einiger Merkmale von dem der Algen und höheren Pflanzen ab. Cyanobakterien besitzen kein Chlorophyll b (Chl b), dafür bilden sie

fächerförmige extrinsische Antennenkomplexe aus, die Phycobilisome genannt werden und verschiedene Biline als Pigmente enthalten [99].

Bei allen oxygenen photosynthetischen Organismen findet der grundlegende Prozeß der Ladungstrennung und Wasserspaltung im PS II statt. Ausgangspunkt dieser Prozesse ist der primäre Elektrondonator, ein Chl a-Paar im Reaktionszentrum. Aufgrund seines Absorptionsmaximums bei 680 nm hat sich für diese speziellen Pigmente die Bezeichnung P680 etabliert. In Anlehnung an das bekannte bakterielle Reaktionszentrum wird es mitunter auch als *special pair* bezeichnet. Neueste Strukturdaten ergaben jedoch, daß die exzitonische Kopplung zwischen den beiden in Frage kommenden Chl a-Molekülen aufgrund des relativ großen Abstandes eher schwach ist und daher davon auszugehen ist, daß nur eines dieser Moleküle als Elektrondonator wirkt [98]. Durch eine Reihe von Transferprozessen, die ausschließlich über Singulett-Anregungen erfolgen, wird das Elektron auf ein Chinon-Molekül übertragen. Dieses wirkt als primärer Elektronakzeptor im PS II (für eine Übersicht siehe z.B. [67]). Donator und Akzeptor sind auf verschiedenen Seiten der Thylakoidmembran angeordnet, so daß durch den Ladungstransfer eine Potentialdifferenz über der Membran aufgebaut wird. Diese potentielle Energie stellt eine wesentliche Triebkraft der ATP-Synthese dar. Ist das Chinon zweifach reduziert, koppelt es sich vom Reaktionszentrum ab und diffundiert durch die Membran zum PS I, wo sich die Reaktionskette fortsetzt.

Die Lichtreaktion der Photosynthese wird durch Anregungsenergie solaren Ursprungs ausgelöst. Die Energieversorgung des Reaktionszentrums im PS II erfolgt einerseits über die ihn umgebenden Rumpfantennen CP43 und CP47 (siehe Abb. 1). Den größten Anteil liefern jedoch die spezialisierten Lichtsammelkomplexe (*light-harvesting complex II*, LHC II), die etwa die Hälfte aller Chl-Moleküle der Thylakoidmembran binden [49]. Mehrere dieser Komplexe beliefern ein zentrales Reaktionszentrum. Bei elektronenmikroskopischen Studien wurden um ein Reaktionszentrum vier LHC II-Trimere und sechs Monomere beobachtet, während biochemische Untersuchungen das Vorhandensein weiterer Trimere vermuten lassen [14]. Es ist jedoch nicht möglich, eine allgemeingültige Größe der effektiven Antenne eines Reaktionszentrums anzugeben, denn diese variiert mit den jeweiligen Lichtverhältnissen, die die Pflanze in ihrem Lebensraum vorfindet.

## 1.2 LHC II - der Lichtsammelkomplex des Photosystems II

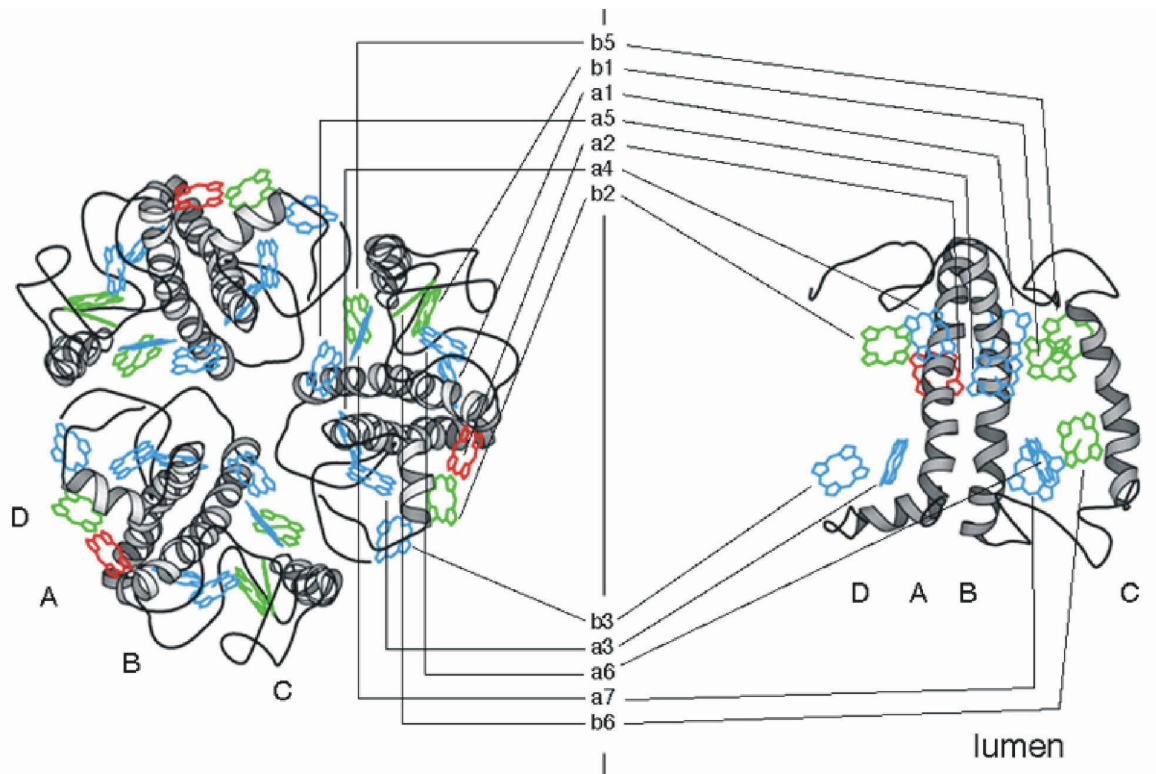


Abb. 2: Molekularstruktur des LHC II nach Rogl und Kühlbrandt [72]. Links: Trimer, Blick senkrecht auf die Membranebene. Rechts: Monomer, Blickrichtung parallel zur Membranebene. Die Nomenklatur der Chl b (hellgrün), Chl a (blau, Chl a2 rot) und  $\alpha$ -Helices entspricht Ref. [49].

Der Lichtsammelkomplex des Photosystems II ist eine der am besten untersuchten Untereinheiten des Photosyntheseapparates. Seit einigen Jahren ist man in der Lage, die Thylakoidmembran mittels biochemischer Verfahren aus den pflanzlichen Zellen zu lösen und die LHC II-Trimere zu isolieren [39]. Die Fortschritte in der Präparationstechnik lösten eine Vielzahl spektroskopischer Untersuchungen aus, die ein immer detaillierteres Bild von den Eigenschaften des LHC II ergaben. Ein entscheidender Schritt gelang 1994 durch die Strukturanalyse mittels Elektronenbeugung an zweidimensionalen LHC II-Kristallen [49]. Dank dieser Untersuchungen liegen heute Strukturdaten mit einer Auflösung von 0,34 nm vor. Die Daten enthüllen sowohl die dreizählige Rotationssymmetrieachse der Trimere als auch die Struktur der einzelnen Monomere (Abb. 2). Ein LHC II-Monomer enthält demnach vier Polypeptid- $\alpha$ -Helices, die mindestens zwölf Chl-Moleküle (7 Chl a und 5 Chl b) nicht-kovalent binden, sowie zwei Karotinoide (Lutein). Außerdem muß erwähnt werden, daß durch biochemische Analyseverfahren weitere Bestandteile der LHC II-Monomere festgestellt wurden, die in

der Kristallstruktur nicht aufgelöst werden konnten. Dazu gehören neben ein bis zwei weiteren Chl-Molekülen auch Karotinoide [62]. Außer den beiden Luteinen, die in dem Strukturmodell nach [49] enthalten sind, werden auch ein Neoxanthin sowie variierende substöchiometrische Mengen an Violaxanthin nachgewiesen.

Von den vier  $\alpha$ -Helices sind drei transmembran (A,B,C), die vierte (D) befindet sich an der Membranoberfläche (siehe auch Abb. 1). Der Unterschied zwischen Chl a und Chl b besteht lediglich in einem Liganden des Tetrapyrrolringes (Chl a  $\rightarrow$  Methylgruppe, Chl b  $\rightarrow$  Formylgruppe). Die erreichte Auflösung von 0.34 nm erlaubt nicht, zwischen den beiden Chl-Spezies zu unterscheiden. Auch die Lage der Dipolmomente bleibt offen. Daher erfolgte die in Abb. 2 dargestellte hypothetische Zuordnung der Chl-Spezies aufgrund physiologischer Aspekte. Man ging davon aus, daß sich Chl a in der Nähe der Karotinoide befinden muß, um die Bildung von Chl a-Tripletts effektiv verhindern zu können. Dieser Schutzmechanismus ist notwendig, da Chl a-Tripletts zur Entstehung von toxischem Singulett-Sauerstoff führen würden [82]. Aus dieser Festlegung folgten die Positionen der Chl b Moleküle. Es zeigte sich, daß sich durch diese Anordnung mehrere Chl a/Chl b Paare ergeben [49], deren zentrale Magnesiumatome einen Abstand von  $\approx 1$  nm aufweisen. Eine solche Konfiguration erschien auch im Hinblick auf den beobachteten schnellen Energietransfer Chl b  $\rightarrow$  Chl a auf einer sub-ps-Zeitskala [28] plausibel.

Neuere Daten sprechen für leichte Veränderungen dieses ursprünglichen Modells. So weist die Simulation von CD-Spektren darauf hin, daß Chl b5 tatsächlich ein Chl a sein könnte [35]. Eine Untersuchung mutierter LHC II-Trimere ergab andererseits, daß die Zuordnung von Chl a1, a2, a3, b5 und b6 bestätigt werden konnte, während Chl b3 als Chl a identifiziert wurde [72]. Beide Studien widersprechen sich bezüglich der Natur von Chl b5, so daß eine endgültige Klärung der Zuordnung noch aussteht. Es existieren jedoch auch Modelle, wonach eine feste Zuordnung zumindest bei einigen Positionen überhaupt nicht möglich ist, da diese wahlweise durch Chl a oder Chl b besetzt sein können (für eine Übersicht siehe [85]).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die grundlegenden Strukturmerkmale des LHC II bekannt sind. Bezüglich einiger Details, insbesondere der Zuordnung der Chl-Spezies und der Lage der Übergangsdipolmomente, besteht aber weiterhin Aufklärungsbedarf.

### 1.3 Anregungs- und Relaxationsprozesse im LHC II

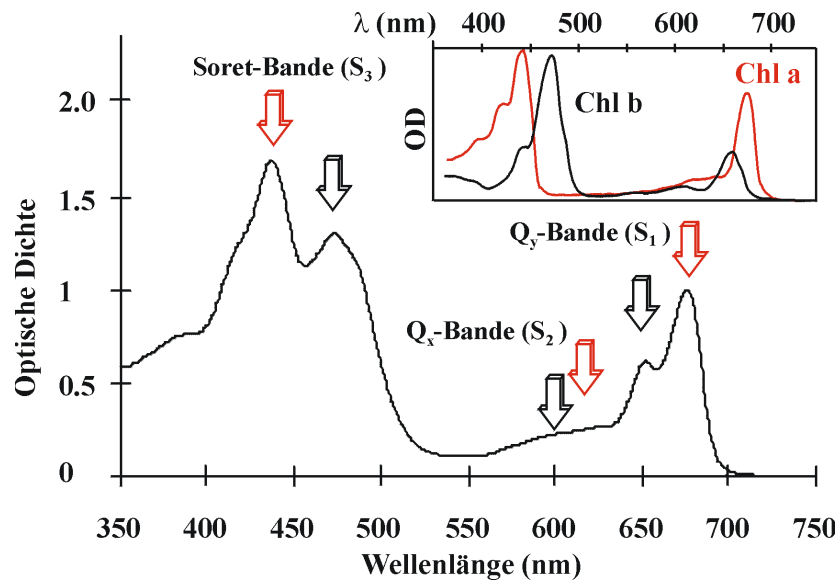


Abb. 3: Raumtemperatur-Absorptionsspektrum des trimeren LHC II. Das eingefügte Diagramm zeigt die Absorptionsspektren von in Pyridin gelöstem Chl a bzw. Chl b, ebenfalls bei RT (nach [55]).

Die Absorptionseigenschaften des LHC II werden im wesentlichen durch Chl a, Chl b sowie durch Karotinoide bestimmt. Im Absorptionsspektrum in Abb. 3 dominieren zwei breite Banden, eine im blauen und die zweite im roten Spektralbereich. Das dazwischen liegende Gebiet geringer Absorption um 550 nm verursacht die grüne Farbe der Blätter. Die Q<sub>y</sub>-Bande, die auf den  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des Chl zurückgeht, überdeckt einen Bereich von 640 bis 700 nm (Abb. 4). Die Soret-Bande, die dem  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang entspricht, erstreckt sich von 400 bis 500 nm. Der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang besitzt eine relativ geringe Oszillatorstärke, die dementsprechend schwach ausgeprägte Q<sub>x</sub>-Bande befindet sich bei 600 nm. Die Karotinoide tragen im Bereich von 400 bis 520 nm zur Absorption bei [82].

Die Energiezustände der beiden Chl-Spezies a und b unterscheiden sich deutlich voneinander, wie anhand der Spektren im eingefügten Diagramm erkennbar ist. Das hat zur Folge, daß sich für den LHC II breite Absorptionsbanden mit jeweils zwei Maxima ergeben. Dazu kommt, daß die Übergangsfrequenzen der einzelnen Chl durch Wechselwirkung mit der Proteinumgebung gegeneinander verschoben werden [69], was zur Ausbildung verschiedener Chl-Spektralformen führt und eine zusätzliche Verbreiterung der Banden zur Folge hat. Durch eine Bandenzerlegung des Absorptionsspektrums versuchte man, verschiedene Sub-Banden zu identifizieren und so Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung der Chl untereinander bzw. mit der Proteinumgebung zu erhalten [41].

Wie das Spektrum in Abb. 3 verdeutlicht, absorbiert die Pflanze hauptsächlich die roten und die blau-violetten Anteile des Sonnenlichts. Effektive Relaxations- und Transferprozesse ermöglichen die Nutzung dieses ausgedehnten Spektralbereiches. Nach einer Absorption in der Soret-Bande ( $S_0 \rightarrow S_3$ ) erfolgt über die interne Konversion (*internal conversion*) eine schnelle strahlungslose Relaxation in den  $S_1$  Zustand. Auch zwischen den Karotinoiden und Chl-Molekülen existieren effiziente Transfermechanismen [34], so daß ein Absorptionsprozeß weitgehend unabhängig von der Energie des absorbierten Photons schließlich zu einem angeregten Chl Singulettzustand ( $S_1$ ) führt. Dies bildet den Anfang einer Kette von Transferprozessen, bei denen sich der erzeugte Anregungszustand von Chl zu Chl bewegt. Das Ziel dieses Transfers ist das Reaktionszentrum, wo die Ladungstrennung erfolgt. Der bewegliche Anregungszustand wird auch als (Frenkel-) Exziton bezeichnet. Parallelen und Unterschiede zu den aus der Halbleiterphysik bekannten Wannier-Mottischen Exzitonen werden im Abschnitt 7.1.1 (Seite 118) diskutiert.

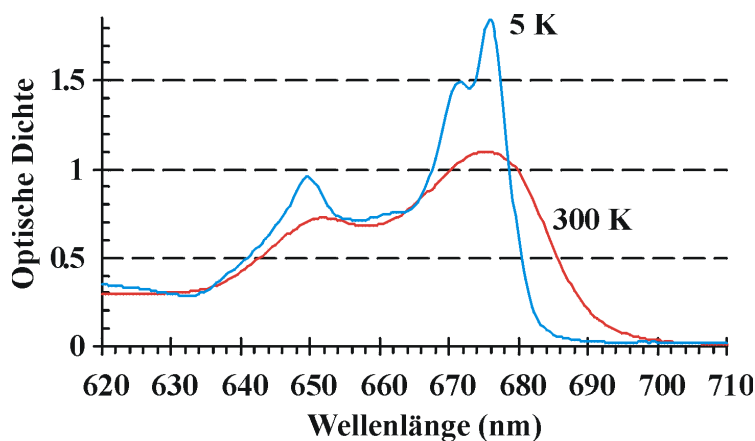


Abb. 4: Absorptionsspektrum der LHC II-Probe im Bereich der  $Q_y$ -Bande, aufgenommen in einer Küvette mit einer optischen Weglänge von 1 mm bei Raumtemperatur und 5 K.

Eine Reihe von Untersuchungen vor allem durch Pump-Test-Verfahren befaßte sich mit der Kinetik dieses Energietransfers im LHC II (für eine Übersicht siehe z.B. [37][85][86]). Nach den ersten Experimenten erkannte man, daß die Zeitauflösung der damals verfügbaren ps-Lasersysteme nicht ausreichte, um den offenbar extrem schnellen Energietransfer von Chl b nach Chl a genauer charakterisieren zu können. Man konnte jedoch zumindest zwei Abschnitte in der Kinetik unterscheiden. Nach dem schnellen Chl b  $\rightarrow$  Chl a Transfer, für den anfangs  $\approx 6$  ps ermittelt wurden [32], beobachtete man eine Equilibrierung der Anregungsenergie innerhalb des Chl a-Ensembles mit einer Zeitkonstante von zirka 20 ps. Die Besetzung der angeregten Zustände verschiedener Spektralformen des Chl a strebt dabei unabhängig von der Anregungswellenlänge einer



Boltzmann-Verteilung zu ( $N \propto \exp[-E_n/kT]$ ) [44]. Die überschüssige Energie wird über nichtstrahlende Relaxationsprozesse an das Wärmebad der Umgebung abgegeben. In diesem Sinne ist ein Transfer zwischen zwei Pigmenten mit unterschiedlichen Anregungsenergien auch stets mit einer Energierelaxation verbunden.

Mit fortschreitender Verbesserung der experimentellen Zeitauflösung ergaben sich auch schnellere Zeitkonstanten für den Chl b→Chl a Transfer (z.B. <2.5 ps [51], 500 fs [28], <300 fs [89]). Erst mit der Entwicklung moderner fs-Laser mit Impulsdauern von zirka 100 fs hatte man ein Werkzeug zur Verfügung, um wirklich in den Zeitbereich dieser Transferprozesse vorzudringen. Die derzeit diskutierten Zeiten für den Chl b→Chl a Transfer liegen bei 120-220 fs [13][20][35][45]. Um derart schnelle Prozesse auflösen zu können, muß man an physikalische Grenzen gehen. In diesem Bereich macht sich die spektrale Breite der fs-Laserimpulse bereits deutlich störend bemerkbar, da eine selektive Anregung einzelner Chl-Spektralformen zunehmend behindert wird. Erschwerend hinzu kommt die Tatsache, daß die Absorption von Chl a auch im Bereich des Absorptionsmaximums von Chl b um 650 nm nicht völlig vernachlässigbar ist, wie man an den Absorptionsspektren der beiden Chl-Spezies in Abb. 3 erkennen kann.

Neben den immer kürzer werdenden Zeitkonstanten für den schnellsten Chl b→Chl a Transfer wurden auch zunehmend mehr Komponenten für die unterschiedlichen Equilibrierungsprozesse gefunden. Je nach Methode der Messung und der Auswertung ergaben sich pro Anregungswellenlänge drei bis fünf verschiedene Zeiten in Bereichen von 120 fs bis zu 3.6 ns, die teilweise sogar konkreten Chl zugeordnet wurden [35]. Trotz einiger offener Fragen zeichnen sich zusammenfassend einige Zeitbereiche ab, die in den meisten zuvor zitierten Studien auftauchen und die weitgehend übereinstimmend interpretiert werden. Die kürzesten Zeiten von 120–220 fs sowie 450–750 fs werden einhellig dem Chl b→Chl a Transfer zugeschrieben, wobei jedem dieser Bereiche jeweils zwei Chl a/Chl b–Paare zugeordnet sind. Lediglich ein Chl b scheint durch eine längere Transferzeit von einigen ps charakterisiert zu sein [35][89]. Eine sub-ps Zeitkonstante von  $\approx 400$  fs wird auch bei Anregung im Bereich der Chl a-Absorption beobachtet. Abgesehen von dieser schnellen Komponente, die auf einen Transfer zwischen benachbarten Chl a zurückgeführt wird [35], erfolgt die Equilibrierung innerhalb des Chl a–Ensembles auf einer Zeitskala von einigen ps. Weitere Zeitkonstanten im Bereich von einigen 10 ps werden einerseits einem Transfer zwischen verschiedenen LHC II-Monomeren

zugeschrieben, andererseits ist auch die Exziton-Exziton-Annihilation, die in den stark angeregten Proben auftreten kann, durch eine derartige Zeit charakterisiert. Bei verschiedenen Experimenten wurden außerdem Komponenten von einigen 100 ps bis hin zu 4 ns beobachtet. Der erste Wert wird ebenfalls Annihilationseffekten zugeschrieben, der zweite entspricht der Fluoreszenzlebensdauer.

Die überwiegende Teil der experimentellen Daten zu Relaxationsprozessen im LHC II stammt aus Pump-Test-Messungen. Diese liefern Aussagen zu Transferzeiten der Exzitonen. Bezogen auf das primär angeregte Chl beschreibt die Energietransferzeit demnach die Lebensdauer des Anregungszustandes bzw. die Energierelaxationszeit. Derartige inkohärente Methoden liefern jedoch keine Aussagen zu der Lebensdauer der Kohärenz, d.h. wie lange kohärent angeregte Zustände ihre Phasenbeziehung behalten. Der Parameter, der diese Eigenschaft beschreibt, ist die totale Phasenrelaxationszeit  $T_2$ , eine Größe, auf die inkohärente Messungen wie etwa das Pump-Test-Experiment nicht ansprechen. Das Wissen um die Phasenrelaxationszeit komplettiert das Bildes von der Gesamtheit der Transfer- und Relaxationsprozesse. In der  $T_2$ -Zeit spiegelt sich zum Beispiel der phasenzerstörende Einfluß von Proteinschwingungen wider. Diese charakteristische Größe ist somit ein Maß für die Kopplung der Pigmente an die Proteinumgebung. Andererseits beeinflusst aber auch die Energierelaxation ( $T_1$ ) die Phasenrelaxationszeit, so daß kohärente und inkohärente Messungen im Zusammenhang betrachtet werden müssen.

Zur Untersuchung der Phasenrelaxationszeit bieten sich verschiedene Methoden an. In der Frequenzdomäne erlauben Hole-Burning-Experimente [63][64] oder die nichtlineare Polarisations-Spektroskopie (NLPF) [57] einen Zugang zu dieser physikalischen Größe, in der Zeitdomäne bietet sich die transiente Vierwellenmischung an [96]. Während die totale Phasenrelaxationszeit durch Messungen in der Frequenzdomäne nur indirekt bestimmt werden kann, ist die transiente Vierwellenmischung eine direkte Methode. Aus Hole-Burning-Experimenten sind für den LHC II Phasenrelaxationszeiten aus einem Wellenlängenbereich von 675 bis 682 nm bei 4.2 K verfügbar [64]. In diesem eng begrenzten Spektralbereich zeigt sich, daß  $T_2$  mit zunehmender Wellenlänge von 12 ps bis auf 150 ps ansteigt, wobei nach anfänglich leichtem Anwachsen ab 678 nm ein steiler Anstieg zu verzeichnen ist. Die Hole-Burning-Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß sich in dem Spektralbereich von 677 bis 680 nm die drei tiefsten Anregungszustände des LHC II-Trimers befinden.

Diese sind exzitonisch schwach an die restlichen Pigmente gekoppelt. Auch die Elektron-Phonon-Kopplung des tiefsten Zustandes ist mit einem Huang-Rhys-Faktor von  $\approx 0.8$  relativ schwach. Dadurch erklärt sich das starke Anwachsen der Phasenrelaxationszeit im Bereich dieser Zustände. Trotz dieser aussagekräftigen Resultate blieb eine umfassende, systematische Studie der Phasenrelaxation im LHC II über den engen Spektralbereich der tiefsten Anregungszustände hinaus mit einer direkten, komplementären Untersuchungsmethode wünschenswert. Diesem Anspruch stellt sich die vorliegende Arbeit.

Auch nach der großen Zahl der durchgeführten Untersuchungen lassen die verbliebenen Unwägbarkeiten bezüglich der molekularen Struktur des LHC II und des Charakters der Anregungszustände eine Reihe von Fragen offen. Ein wesentliches Problem besteht in der unzureichenden Klärung der Rolle kohärenter Transferprozesse. Einige Studien (z.B. [35]) basieren auf der Annahme, daß sämtliche Transferprozesse auf dem Förster-Mechanismus beruhen, dem die Coulomb-Wechselwirkung zugrunde liegt. Die Förster-Theorie setzt die Gültigkeit der Punkt-Dipol-Näherung voraus. Die geringen Abstände insbesondere zwischen den Partnern der Chl a/Chl b-Paare werfen jedoch Zweifel an der Gültigkeit dieser Annahme auf. Eine starke exzitonische Kopplung zweier oder mehrerer Moleküle kann im Gegensatz zur „hüpfenden“ Exzitonbewegung beim inkohärenten Förster-Transfer zu einer Delokalisierung der Anregungsenergie über mehrere Moleküle führen. Es gibt derzeit vielversprechende Ansätze, in quantenmechanischen Rechnungen den Einfluß exzitonischer Effekte zu berücksichtigen [90]. Die theoretischen Modelle zeigen, daß die exzitonische Kopplung zwar kaum Einfluß auf die Lage der Energieniveaus hat, dafür verursacht sie jedoch eine deutliche Umverteilung der Oszillatorstärke. Auch wenn es Versuche gibt, den LHC II als Multimer wechselwirkender Pigmente unter Berücksichtigung einer Kopplung an die Umgebung zu beschreiben [68][69][70], so ist man doch noch weit von dem Ziel entfernt, alle beobachteten Phänomene allein aus *einem* umfassenden Modell heraus erklären zu können. Immerhin gelingt es jedoch, wesentliche Merkmale des CD-Spektrums und der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums quantitativ zu beschreiben. Auch die Intensitätsabhängigkeit der transienten Absorption kann in einem exzitonischen Modell verstanden werden [71]. Insgesamt muß festgestellt werden, daß bis zum Erreichen eines widerspruchsfreien Modells noch viel Forschungsarbeit zu leisten ist. Die vorliegende Arbeit ist ein Schritt auf dem Weg zu diesem Ziel.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die Geschichte der Untersuchung nichtlinearer optischer Prozesse ist eng an die Entwicklung von leistungsfähigen Lasern geknüpft. Obwohl strenggenommen keine Schwelle für das Einsetzen von nichtlinearen Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie existiert, ermöglichten erst die hohen Intensitäten der Laserstrahlung die Beobachtung dieser Effekte, da sie bei Verwendung herkömmlicher Lichtquellen verschwindend gering sind. So waren es Franken und Mitarbeiter [31], die im Jahre 1961 mit der Generation der zweiten Harmonischen von Rubinlaser-Strahlung in einem Quarzkristall den Beginn der experimentellen nichtlinearen Optik markierten [80]. Dahingegen war die harmonische Generation elektromagnetischer Wellen geringerer Frequenzen wie z.B. im Rundfunkbereich schon länger bekannt. Auch das theoretische Fundament für das Verständnis dieser Vorgänge war mit dem Aufstellen der Maxwell-Gleichungen (*James Clark Maxwell*, 1831-1879) bereits gelegt.

In dem folgenden Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Grundlagen der theoretischen Behandlung nichtlinearer optischer Prozesse gegeben. In Anlehnung an [80] wird mittels Maxwell-Gleichungen und Dichtematrix-Theorie ein halbklassischer Zugang dargestellt. Mit den Feynman-Diagrammen steht dabei ein grafisches Hilfsmittel zur Verfügung, welches die systematische Einordnung der konkreten Vierwellenmischungseffekte in die große Vielfalt der nichtlinearen Wechselwirkungen erleichtert. Schließlich wird das Interesse auf die beiden im Rahmen dieser Arbeit angewandten Vierwellenmischungsexperimente gelenkt: dem Zweipuls-Photonenecho und dem Pump-Test-Experiment.

### 2.1 Elektromagnetische Wellen im Medium

Die klassische Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen erfolgt auf der Grundlage der Maxwell-Gleichungen. Der Einfluß eines Mediums wird durch die Materialkenngrößen Dielektrizität und Permeabilität charakterisiert. Im folgenden soll von einem nichtmagnetischen Medium ausgegangen werden ( $\mu_r=1 \rightarrow \mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ ), das frei von Ladungs- und Stromdichten ist. In diesem Fall lauten die Maxwell-Gleichungen:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 & \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) &= 0 & \text{Gl. 2} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) & \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}\end{aligned}$$

Eine Kombination der Maxwell-Gleichungen führt zur Wellengleichung (Gl. 3), einer nichtlinearen Differentialgleichung zweiter Ordnung für die elektrische Feldstärke. Diese Gleichung beschreibt die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_j$  im Medium vollständig.

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = - \frac{1}{\epsilon_0 c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad \text{Gl. 3}$$

$$\text{a) } \vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_j \vec{E}_j(\omega_j, \vec{k}_j) = \sum_j \vec{E}_j \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r} - i\omega_j t) \quad \text{Gl. 4}$$

$$\text{b) } \vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_j \vec{P}_j(\omega_j, \vec{k}_j) = \sum_j \vec{P}_j \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r} - i\omega_j t)$$

Der Einfluß des Mediums wird in der Wellengleichung durch die Polarisation  $\vec{P}$  charakterisiert, eine Größe, die direkt mit der Dielektrizität verknüpft ist. Die Polarisation ist eine Funktion des elektrischen Feldes und kann im Sinne einer Potenzreihenentwicklung aus einer Summe von Termen wachsender Ordnung dargestellt werden (Gl. 5). Somit läßt sich die Polarisation formal in einen linearen und einen nichtlinearen Teil aufspalten. Unter der Annahme fehlender permanenter Polarisation erhält man nach einer Zerlegung des elektrischen Feldes und der Polarisation in Fourierkomponenten folgenden allgemeinen Ausdruck für die Polarisation:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\omega, \vec{k}) &= \vec{P}^{(1)}(\omega, \vec{k}) + \vec{P}^{NL}(\omega, \vec{k}) \\ &= \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{E}(\omega, \vec{k}) \\ &+ \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega = \pm\omega_1 \pm \omega_2, \vec{k} = \pm\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2) \cdot \vec{E}(\omega_1, \vec{k}_1) \cdot \vec{E}(\omega_2, \vec{k}_2) \\ &+ \epsilon_0 \chi^{(3)}(\pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3, \pm\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 \pm \vec{k}_3) \cdot \vec{E}(\omega_1, \vec{k}_1) \cdot \vec{E}(\omega_2, \vec{k}_2) \cdot \vec{E}(\omega_3, \vec{k}_3) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad \text{Gl. 5}$$

Abgesehen von der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  treten in dieser Reihenentwicklung die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\chi^{(n)}$  als Koeffizienten auf. Dabei handelt es sich im allgemeinen um komplexe Tensoren der Stufe  $(n+1)$ , deren Komponenten von Frequenz und Wellenvektor des elektrischen Feldes abhängen. Auf die Bedeutung des Vorzeichens für die Argumente  $\mathbf{k}_j$  und  $\omega_j$  wird im Abschnitt 2.2.3 ab Seite 29 näher eingegangen. Für kleine Störungen des Systems gilt, daß die Beträge der Suszeptibilitäten mit steigender Ordnung schnell abnehmen, so daß die Reihenentwicklung bald abgebrochen werden kann. Allerdings ist zu beachten, daß in isotropen Medien und solchen mit Inversionszentrum  $\chi^{(2)}$  in der Dipolnäherung aus Symmetriegründen verschwindet [58] und somit  $\chi^{(3)}$  die erste von null verschiedene nichtlineare Suszeptibilität darstellt.

Im Grenzfall geringer Feldstärken genügt häufig die ausschließliche Betrachtung von  $\chi^{(1)}$ . Das stellt für weite Bereiche der Optik, der sogenannten linearen Optik, eine sehr gute Näherung dar. Erst bei hohen Feldstärken, wie sie durch Laser erzeugt werden können, gewinnen zunehmend Suszeptibilitäten höherer Ordnung an Einfluß. Der lineare Anteil der Suszeptibilität ist über Gl. 6 mit dem Dielektrizitätstensor  $\epsilon_r$  sowie dem Brechungsindex  $n$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  verknüpft.

$$\epsilon_r = 1 + \chi^{(1)} = (n + i\alpha)^2 \quad \text{Gl. 6}$$

Unter Ausnutzung dieser Beziehung und der expliziten Zeitabhängigkeit von elektrischem Feld und Polarisation (Gl. 4) kann die Wellengleichung so formuliert werden, daß der Anteil der nichtlinearen Polarisation verdeutlicht wird:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega_i, \vec{k}_i) - \frac{\omega^2}{c_0^2} \epsilon_r \vec{E}(\omega_i, \vec{k}_i) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c_0^2} \vec{P}^{NL}(\omega_i, \vec{k}) \quad \text{Gl. 7}$$

Eine derartige Gleichung existiert für jedes eingestrahlte oder generierte elektrische Feld  $\vec{E}(\omega_i, \vec{k}_i)$ , so daß sich für einen Prozeß  $n$ -ter Ordnung insgesamt ein System aus  $(n+1)$  gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen ergibt. Durch diese Wellengleichungen und die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\chi^{(n)}$ , die als Kopplungsparameter fungieren, sind im Prinzip alle nichtlinearen optischen Eigenschaften des Systems für beliebige Feldstärken festgelegt.

Aufgrund ihrer Nichtlinearität sowie der Abhängigkeit von Frequenz und Wellenvektor ist es unmöglich, die Suszeptibilität mit einem einzigen Experiment vollständig zu bestimmen. Vielmehr existiert eine ganze Reihe von Untersuchungsmethoden, die auf eine bestimmte Ordnung von  $\chi^{(n)}$  in einem ausgewählten Frequenzbereich zielen. Einige Beispiele aus der Laserspektroskopie sind in Tab. 1 aufgeführt. Das gemeinsame Prinzip dieser Methoden beruht auf der Untersuchung elektromagnetischer Wellen, die entsprechend Gl. 7 von der nichtlinearen Polarisation erzeugt werden. Diese Reaktion des Systems auf die Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Felder wird im folgenden Response genannt. Die generierten Response-Signale entsprechen dem Prinzip der Energieerhaltung und weisen Frequenzen auf, die sich aus der Summen- oder Differenzfrequenz der eingestrahnten Wellen ergeben.

Tab. 1: Übersicht über die möglichen Frequenzen der Response-Signale bei optischen Prozessen erster bis dritter Ordnung

Ordnung	eingestrahlte Frequenzen	Frequenz der Response	Beispiel
1.	$\omega_1$	$\omega = \omega_1$	Lineare Absorption
2.	$\omega_1, \omega_2$	$\omega = \omega_1 + \omega_2$ $\omega =  \omega_1 - \omega_2 $	Zweite Harmonische, SGH ( $\omega_1 = \omega_2$ ) Optische Gleichrichtung ( $\omega_1 = \omega_2$ )
3.	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	$\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ $\omega =  \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 $ $\omega =  \omega_1 + \omega_2 - \omega_3 $ $\omega =  \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 $	Dritte Harmonische, THG ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ ) CARS ( $\omega_1 = \omega_3$ ) SHG im äußeren elektr. Feld ( $\omega_1 = \omega_2, \omega_3 = 0$ ) Zweipuls-Photonenecho ( $\omega_2 = \omega_3$ )

Um den physikalischen Hintergrund der  $\chi^{(n)}$  verstehen zu können, ist in der Regel eine mikroskopische quantenmechanische Betrachtung des Mediums unter Einbeziehung der konkreten räumlichen und elektronischen Struktur erforderlich. Für ein molekulares Ensemble bietet der Dichtematrix-Formalismus einen solchen Zugang.

## 2.2 Der Dichtematrix-Formalismus

Befindet sich das betrachtete quantenmechanische System im Zustand  $|\psi\rangle$ , gilt für den Mittelwert der Polarisierung  $\langle P \rangle$  (und entsprechend für jede andere Observable)

$$\langle P \rangle = \langle \psi | P | \psi \rangle. \quad \text{Gl. 8}$$

Unter Verwendung der Dichtematrix  $\rho$

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad \text{Gl. 9}$$

ergibt sich der Mittelwert der Polarisierung aus der Spur des Produktes von  $\rho$  und  $P$

$$\langle P \rangle = \text{Sp}(\rho P) \quad \text{mit} \quad \text{Sp}(X) = \sum_n \langle b | X | b \rangle, \quad \text{Gl. 10}$$

wobei  $|b\rangle$  ein beliebiges orthonormales Basissystem ist. Bei Benutzung der Eigenzustände  $|n\rangle \equiv |\Psi_n\rangle$  als Basis ergibt sich die Wellenfunktion als Linearkombination der Eigenzustände  $|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$  und die Bedeutung der Matrixelemente von  $\rho$  wird

anschaulich: Die Diagonal-Matrixelemente  $\rho_{nn} \equiv \langle n | \rho | n \rangle = \langle |a_n|^2 \rangle$  sind stets reell und repräsentieren die Population des Zustandes  $|n\rangle$ , während die komplexen Nichtdiagonal-Matrixelemente  $\rho_{nm} \equiv \langle n | \rho | m \rangle = \langle a_n a_m^* \rangle$  eine Mischung der Zustände  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  beschreiben. Verknüpft man  $\rho$  mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, gelangt man zu der Bewegungsgleichung für die Dichtematrix, der sogenannten Liouville- oder von Neumann-Gleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad \text{mit} \quad H = H_0 + H_{WW} + H_{\text{relax}} \quad \text{Gl. 11}$$

Der Hamilton-Operator  $H$  umfaßt formal drei Teile.  $H_0$  ist der Hamiltonian des ungestörten Systems, der die Eigenenergien  $e_n$  widerspiegelt (Gl. 12 a)  $H_{WW}$  beschreibt die Wechselwirkung des Systems mit dem elektromagnetischen Feld. In Dipolnäherung wird  $H_{WW}$  durch die Wirkung des elektrischen Feldes auf das Übergangsdipolmoment bestimmt (Gl. 12 b). Die Polarisierung kann mit anderen Worten auch als mittlere Dipolmomentdichte bezeichnet werden (Gl. 12 c). Dabei ist  $N$  die Anzahl der Dipole pro Volumeneinheit.  $H_{\text{relax}}$  ist dafür verantwortlich, daß das System nach einer Störung in das thermodynamische



Gleichgewicht zurückgelangt und charakterisiert die Wechselwirkung des Systems mit der Umgebung sowie spontane Prozesse. Somit steht  $H_{\text{relax}}$  für den Einfluß von Energie- und Phasenrelaxation.

$$\text{a) } H_0 |n\rangle = e_n |n\rangle \quad \text{Gl. 12}$$

$$\text{b) } H_{WW} = e \vec{r} \cdot \vec{E}$$

$$\text{c) } \langle \vec{P} \rangle = -N \cdot \langle \vec{\mu} \rangle$$

### 2.2.1 Energie- und Phasenrelaxationszeit

Da Energie- und Phasenrelaxation in der vorliegenden Arbeit einen bedeutenden Platz einnehmen, soll im folgenden näher auf diese Größen eingegangen werden. Aus Gl. 11 kann man den Relaxationsanteil des Hamiltonians abspalten und gelangt so zu der Darstellung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_{WW}, \rho] + \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{relax}} \quad \text{Gl. 13}$$

$$\text{mit } \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{relax}} \equiv -\frac{i}{\hbar} [H_{\text{relax}}, \rho]. \quad \text{Gl. 14}$$

Gl. 14 beschreibt die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix  $\rho$  nach dem Abschalten einer Störung z.B. durch äußere elektrische Felder. Die konkrete Gestalt des Hamiltonians  $H_{\text{relax}}$  hängt stark von dem konkreten System ab und ist vielfach das Objekt aktueller Forschung. So ist es nicht möglich, eine allgemeingültige Form anzugeben. Um trotzdem einen expliziten Ausdruck zu gewinnen, sind vereinfachende Annahmen erforderlich.

Die Diagonal-Matrixelemente  $\rho_{nn}$  widerspiegeln die Population der Zustände  $|n\rangle$  und streben im Laufe der Zeit den thermodynamischen Gleichgewichtswerten  $\rho_{nn}^{(0)}$  zu. Diese werden bei atomaren oder molekularen Systemen im allgemeinen durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt. Die Diagonal-Matrixelemente entwickeln sich entsprechend der thermisch induzierten Übergangsraten  $W_{jk}$  vom Eigenzustand  $|j\rangle$  zum Eigenzustand  $|k\rangle$  unter Einbeziehung aller zufließender und abfließender Kanäle:

$$\left( \frac{\partial (\rho_{kk} - \rho_{kk}^{(0)})}{\partial t} \right)_{\text{relax}} = \sum_j [W_{jk} (\rho_{jj} - \rho_{jj}^{(0)}) - W_{kj} (\rho_{kk} - \rho_{kk}^{(0)})] \quad \text{Gl. 15}$$

Betrachtet man im einfachsten Falle die Energierelaxation in einem angeregten Zweiniveausystem, bei dem der Rücktransfer vom niederen zum höheren Niveau vernachlässigt werden kann ( $W_{kj} \gg W_{jk}$ ), vereinfacht sich Gl. 15 und man kann eine Energierelaxationszeit  $T_1 = W_{kj}^{-1}$  definieren (Gl. 16). Unter Umständen ist selbst bei komplizierteren Systemen die Näherung des Relaxationsverhaltens durch eine so definierte Zeitkonstante sinnvoll.

$$\left( \frac{\partial(\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)})}{\partial t} \right)_{\text{relax}} = - (T_1)_n^{-1} (\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)}) \quad \text{Gl. 16}$$

Die Entwicklung der Nichtdiagonal-Matrixelemente  $\rho_{nm}$  hat einen anderen physikalischen Hintergrund. Sie sind nur dann verschieden von Null, wenn eine feste Phasenbeziehung (Kohärenz) zwischen den Zuständen  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  existiert, anderenfalls führt die Mittelung über alle Ensemblemitglieder zur gegenseitigen Auslöschung. Eine Kohärenz hat jedoch aufgrund verschiedener phasenzerstörender Wechselwirkungen nur eine begrenzte Lebensdauer, so daß die Nichtdiagonal-Matrixelemente im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden, d.h. es gilt  $\rho_{nm}^{(0)} \equiv \rho_{nm}(t \rightarrow \infty) = 0$ . Um dieses Verhalten zu charakterisieren, kann man im einfachsten Fall ein exponentielles Abklingen der Nichtdiagonal-Matrixelemente ansetzen, so daß sich die folgende Beziehung ergibt:

$$\left( \frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} \right)_{\text{relax}} = - (T_2)_{nm}^{-1} \rho_{nm} \quad \text{mit } (T_2)_{nm}^{-1} = (T_2)_{mn}^{-1} = \Gamma_{nm}, \quad n \neq m. \quad \text{Gl. 17}$$

Die charakteristische Zeit, in der die Phasenbeziehung zerstört wird, ist die totale Phasenrelaxationszeit  $T_2$ . Neben der reinen Phasenzerstörung (*pure dephasing*,  $T_2^*$ ) wirkt sich auch die endliche Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustände ( $T_1$ ) auf die Kohärenz aus. In einem Mehrniveausystem [59] gilt daher:

$$(T_2)_{nm}^{-1} = \frac{1}{2} [(T_1)_n^{-1} + (T_1)_m^{-1}] + (T_2^*)_{nm}^{-1} \quad \text{Gl. 18}$$

Diese Beziehung reduziert sich in einem Zweiniveausystem aufgrund der quasi unendlichen Lebensdauer des Grundzustandes auf Gl. 19.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad \text{Gl. 19}$$

Die totale Phasenrelaxationszeit steht über Gl. 20 in direkter Beziehung zur homogenen Linienbreite  $\Gamma$ , wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit in der Maßeinheit cm/s bezeichnet.

$$\Gamma[cm^{-1}] = \frac{1}{c\pi T_2} \quad \text{Gl. 20}$$

In Anlehnung an die Terminologie der magnetischen Resonanz bezeichnet man  $T_1$  auch als longitudinale und  $T_2$  als transversale Relaxationszeit.

### 2.2.2 Störungstheoretische Entwicklung

Um die nichtlinearen Anteile der Polarisierung und die Suszeptibilitäten höherer Ordnung (siehe Gl. 5 auf Seite 21) zu bestimmen, kann man eine störungstheoretische Entwicklung vornehmen. Das ist im allgemeinen für kleine Störungen gerechtfertigt, d.h. wenn die durch nichtlineare Wechselwirkung erzeugten Felder deutlich kleiner sind als die eingestrahlten. Dazu schreibt man sowohl Dichtematrix als auch Polarisierung als Summe von Anteilen steigender Ordnung auf:

$$a) \quad \rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \dots \quad \text{Gl. 21}$$

$$b) \quad \langle P \rangle = \langle P^{(1)} \rangle + \langle P^{(2)} \rangle + \langle P^{(3)} \rangle + \dots \quad \text{mit} \quad \langle P^{(n)} \rangle = Sp(\rho^{(n)} P)$$

Dabei repräsentiert  $\rho^{(0)}$  das System in seinem thermodynamischen Gleichgewicht. Außerdem wird vorausgesetzt, daß keine permanente Polarisierung vorliegt, d.h.  $\langle P^{(0)} \rangle = 0$ . Eingesetzt in die von Neumann-Gleichung Gl. 13 gelangt man in der Störungstheorie erster Ordnung zu Termen, die die sukzessive Berechnung der  $\rho^{(n)}$  erlauben.

$$a) \quad \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left( [H_0, \rho^{(1)}] + [H_{WW}, \rho^{(0)}] \right) + \left( \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} \right)_{relax} \quad \text{Gl. 22}$$

$$b) \quad \frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left( [H_0, \rho^{(2)}] + [H_{WW}, \rho^{(1)}] \right) + \left( \frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} \right)_{relax}$$

$$c) \quad \frac{\partial \rho^{(3)}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left( [H_0, \rho^{(3)}] + [H_{WW}, \rho^{(2)}] \right) + \left( \frac{\partial \rho^{(3)}}{\partial t} \right)_{relax} \quad \text{u.s.w.}$$

In der Laserspektroskopie ist es oft bequemer, die Orts- und Zeitabhängigkeit der elektrischen Felder durch eine Abhängigkeit von Frequenz und Wellenvektor zu ersetzen, was durch eine Zerlegung in Fourierkomponenten möglich wird. Ebenso können sowohl der Wechselwirkungs-Hamiltonian als auch die Dichtematrix in Fourierkomponenten zerlegt werden.

$$a) \quad E(\vec{r}, t) = \sum_j \hat{E}_j \cdot \exp(i\vec{k}_j \vec{r} - i\omega_j t) \quad \text{Gl. 23}$$

$$b) \quad H_{WW}(\vec{r}, t) = \sum_j H_j^{WW}(\omega_j, \vec{k}_j)$$

$$c) \quad \rho^{(n)}(\vec{r}, t) = \sum_j \rho_j^{(n)}(\omega_j, \vec{k}_j)$$

Unter Verwendung der Beziehungen  $\partial \rho_j^{(n)}(\omega_j) / \partial t = -i\omega_j \rho_j^{(n)}$  und  $\hbar\omega_{nm} = e_n - e_m$  sowie der Gl. 12 c und Gl. 16 bis Gl. 22 erhält man mit Hilfe der  $\rho^{(n)}$  die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\chi^{(n)}$  (siehe auch Gl. 5 auf Seite 21). Die ersten beiden Lösungen lauten jeweils

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{Sp(\rho^{(1)} P_i)}{\epsilon_0 E_j(\omega)} \quad \text{Gl. 24}$$

$$\rho_{nm}^{(1)}(\omega) = \frac{\bar{\mu}_{nm} \vec{E}(\omega_j)}{\hbar(\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \quad \text{Gl. 25}$$

und

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{Sp(\rho^{(2)} P_i)}{\epsilon_0 E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2)} \quad \text{Gl. 26}$$

$$\begin{aligned} \rho_{nm}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = & \frac{1}{\hbar(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})} \times \\ & \sum_p \{ \bar{\mu}_{np} \vec{E}(\omega_1) \rho_{pm}^{(1)}(\omega_2) - \rho_{np}^{(1)}(\omega_2) \bar{\mu}_{pm} \vec{E}(\omega_1) + \\ & \bar{\mu}_{np} \vec{E}(\omega_2) \rho_{pm}^{(1)}(\omega_1) - \rho_{np}^{(1)}(\omega_1) \bar{\mu}_{pm} \vec{E}(\omega_2) \} \end{aligned} \quad \text{Gl. 27}$$

Da in die Berechnung für  $\rho^{(n)}(\Sigma\omega_i)$  und  $\chi^{(n)}$  jeweils alle Terme niedriger Ordnung einfließen wird deutlich, daß die Ausdrücke schnell sehr umfangreich werden. Während  $\rho^{(1)}$  aus zwei Summanden besteht, sind es bei  $\rho^{(2)}$  acht, bei  $\rho^{(3)}$  bereits 48 und für  $\rho^{(n)}$  allgemein  $(2^n \cdot n!)$  Summanden. Dabei sind jeweils  $2^n$  prinzipiell zu unterscheidende Prozesse beteiligt, der Faktor  $n!$  ergibt sich aus Permutationen der  $n$  eingestrahnten Felder  $\mathbf{E}(\omega_n)$ . Das kann im Falle von identischen Wellenlängen ( $\omega_j = \omega_k$ ) dazu führen, daß einige Terme ununterscheidbar werden. Dann wird es möglich, die Anzahl der Summanden durch Zusammenfassen und die Einführung von Entartungsfaktoren zu verringern. So bleiben für  $\rho^{(3)}$  im Falle vollständiger Entartung ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ ) schließlich nur  $2^3 = 8$  Terme übrig,

die jeweils den Entartungsfaktor  $3!=6$  aufweisen. In der Praxis ist es möglich, die Anzahl der relevanten Terme noch weiter zu vermindern, da man durch räumliche oder spektrale Selektion bei der Messung Signale mit einem konkreten Wellenvektor  $\vec{k} = \pm \vec{k}_i \pm \vec{k}_j \pm \vec{k}_k$  oder einer konkreten Frequenz  $\omega = |\pm \omega_i \pm \omega_j \pm \omega_k|$  auswählen kann. Aufgrund der mathematischen Struktur des Nenners (siehe z.B. Gl. 27) können auch Resonanzphänomene zur effektiven Verringerung der Summandenanzahl beitragen, da bei der Einbeziehung resonanter Übergänge nichtresonante Terme in der Regel vernachlässigt werden können.

### 2.2.3 Feynman-Diagramme

Da die mathematische Beschreibung der optisch nichtlinearen Prozesse mit steigender Ordnung zunehmend zu langen, unübersichtlichen Ausdrücken führt (siehe Abschnitt 2.2.2), ist eine anschauliche grafische Darstellung wünschenswert. Diese Möglichkeit bietet sich mit der Technik der Feynman-Diagramme, die aus der Elementarteilchenphysik bekannt ist. Da die Dichtematrix mit Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  und Bra-Vektor  $\langle\psi|$  zwei Wellenfunktionen umfaßt (Gl. 9), benötigt man ein Diagramm mit zwei (senkrechten) Entwicklungslinien, wobei der zeitliche Verlauf von unten nach oben erfolgt (Abb. 5).

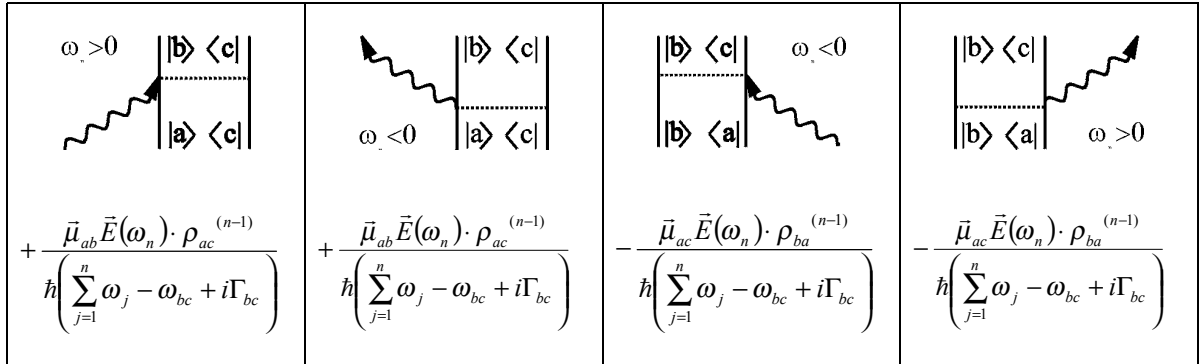


Abb. 5: Die vier Grundkomponenten der Feynman-Diagramme mit den dazugehörigen Faktoren zur Berechnung von  $\rho_{bc}^{(n)}$

Mögliche Wechselwirkungen mit dem äußeren elektrischen Feld werden durch Pfeile symbolisiert und können entweder die Bra-Seite  $\langle \dots |$  (rechts) oder die Ket-Seite  $| \dots \rangle$  (links) beeinflussen. Dabei bedeutet ein auf die Entwicklungslinie gerichteter Pfeil Absorption und ein Pfeil von der Entwicklungslinie weg Emission. Somit lassen sich die vier in Abb. 5 dargestellten Elementarprozesse unterscheiden. Das Verhalten des Systems zwischen den einzelnen Wechselwirkungen wird durch den Hamiltonian  $H_{\text{relax}}$  bestimmt. Jedem dieser Elementarprozesse läßt sich ein bestimmter Faktor zuordnen (siehe Abb. 5 unten).

Ein Vergleich der angegebenen Ausdrücke mit der Gl. 25 bzw. Gl. 27 verdeutlicht den Ursprung dieser Terme. Um den kompletten Ausdruck zur Berechnung von  $\rho^{(n)}$  für die ausgewählte konkrete Abfolge von  $n$  Wechselwirkungen zu erhalten, müssen die entsprechenden Faktoren lediglich in der Reihenfolge der zugehörigen Wechselwirkung zu einem Produkt zusammengesetzt werden. Dabei sind einige Grundregeln zu beachten. Ausgangspunkt des Systems ist der Grundzustand mit einer Besetzung entsprechend der thermischen Verteilung. Das Vorzeichen der Frequenz  $\omega_i$  wird durch die waagerechte Komponente der Pfeile festgelegt (links:  $\omega_i < 0$ , rechts:  $\omega_i > 0$ ). Das führt beispielsweise dazu, daß die Absorption auf Bra- und Ket-Seite durch verschiedene Vorzeichen gekennzeichnet ist, was ein Ausdruck des adjungierten Verhältnisses zwischen Bra- und Ket-Vektor ist. Die Frequenz des Response-Signals ergibt sich aus dem Betrag der Summe  $\Sigma \omega_i$  unter Beachtung der erwähnten Vorzeichenkonvention. Das soll im folgenden am Beispiel der Prozesse zweiter Ordnung zur Darstellung des kompletten Terms für  $\rho^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$  veranschaulicht werden.

Es existieren insgesamt acht Diagramme für  $\rho^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$ , vier Basisdiagramme und vier weitere, die sich aus der Vertauschung der beiden Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ergeben. Die in Abb. 6 a) und b) dargestellten Prozesse beschreiben die Generation der Summenfrequenz. Man erkennt, daß Prozesse wie z.B. die Generation der zweiten Harmonischen über nichtresonante Zustände erfolgen kann, da außer dem Grundzustand  $|g\rangle$  kein weiterer Eigenzustand des Systems besetzt wird. Eine andere Situation ist bei den Prozessen c) und d) zu beobachten. Hier endet das System nach der Emission des Response-Signals mit der Differenzfrequenz  $\omega = |\omega_1 - \omega_2|$  in dem angeregten Zustand  $|a\rangle$ . Anhand der Abb. 6 wird auch die Bedeutung der positiven Vorzeichen von  $\omega_1$  und  $\omega_2$  im Argument von  $\rho^{(2)}$  deutlich. Es werden ausschließlich Vorgänge betrachtet, die durch zwei aufeinanderfolgende Absorptionsprozesse charakterisiert sind, was durch die nach oben gerichteten gewellten Pfeile in den Termschemen ausgedrückt wird. Für die Frequenz des emittierten Response-Signals (nach unten gerichteter gewellter Pfeil in den Abb. rechts) gelten die Vorzeichenkonventionen entsprechend der Abb. 5.

Durch das dargestellte schematische Vorgehen wird die Handhabung der Dichtematrix deutlich erleichtert. Letztendlich ergibt sich jeder der  $(2^n \cdot n!)$  möglichen Summanden zur Berechnung von  $\rho^{(n)}(\Sigma \omega_i)$  aus dem Produkt von  $n$  Faktoren, die unter Beachtung der erwähnten Regeln anhand der Feynman-Diagramme erstellt werden können.

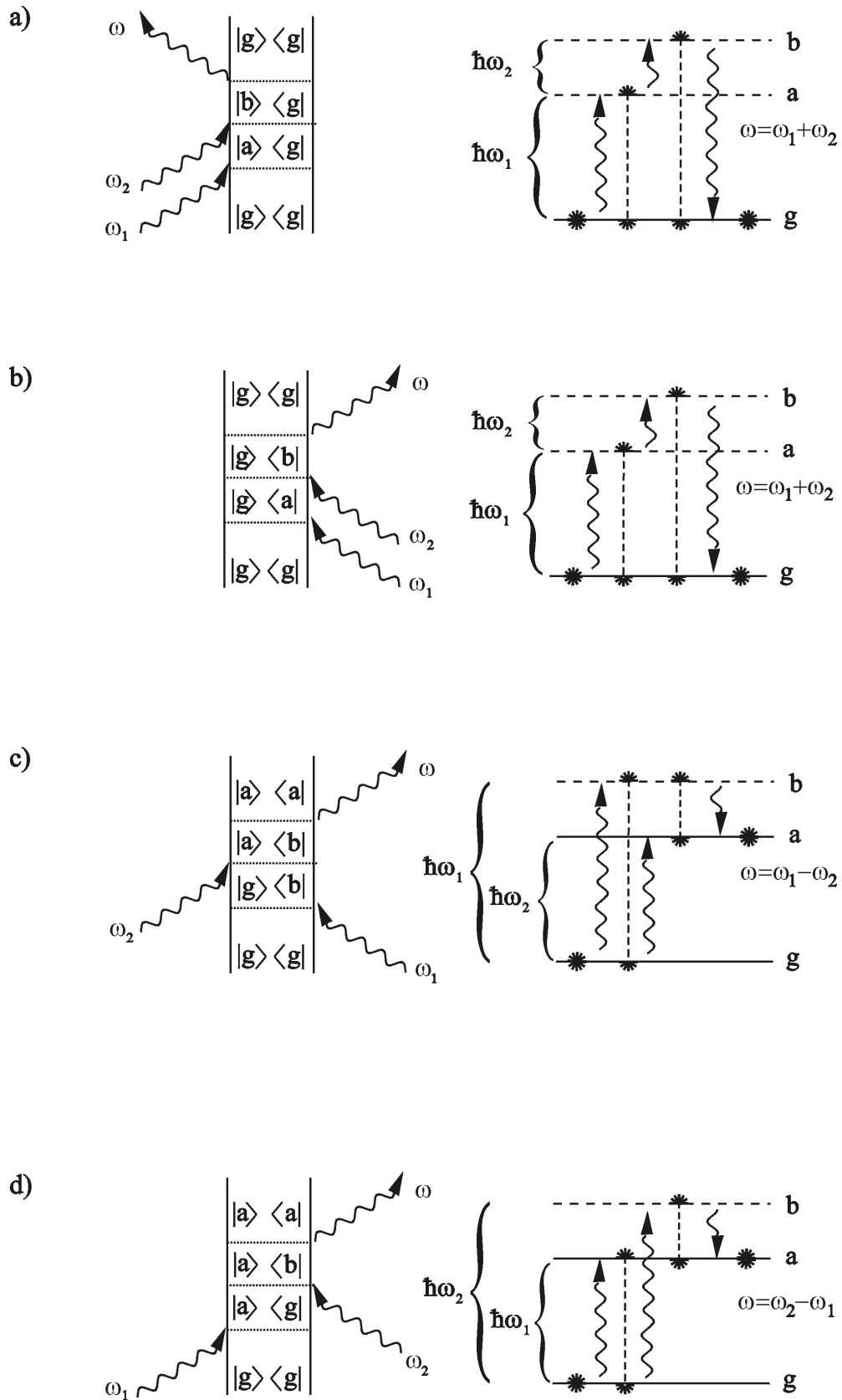


Abb. 6: Die vier Basisdiagramme für die Summanden von  $\rho^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$  mit dazugehörigen Termschemen. Ein Stern charakterisiert eine Population des entsprechenden Niveaus, ein geteilter, durch eine gebrochene Linie verbundener Stern entspricht einer Polarisation. Die fehlenden vier Diagramme ergeben sich aus a) bis d) durch Vertauschung der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ .

## 2.3 Vierwellenmischung

Vierwellenmischung ist ein Oberbegriff für nichtlineare optische Prozesse, an denen insgesamt vier elektromagnetische Wellen beteiligt sind. Betrachtet man drei davon als Pumpwellen und eine als Response-Signal, wird entsprechend dem Schema in Tab. 1 auf Seite 23 deutlich, daß es sich hierbei um nichtlineare Prozesse dritter Ordnung handelt. Die maßgebliche Größe, die Effekte der Vierwellenmischung beschreibt, ist demnach die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$ , ein Tensor vierter Stufe. In der störungstheoretischen Entwicklung der nichtlinearen Prozesse dritter Ordnung existieren 48 verschiedene Terme (siehe Abschnitt 2.2.2). Auf ein konkretes Experiment bezogen sind jedoch nicht alle Terme gleichermaßen relevant. Für die theoretische Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist es daher erforderlich, die im Abschnitt 2.2 dargelegten allgemeinen Grundlagen zu konkretisieren und die explizite Zeitabhängigkeit in die Betrachtung mit einzubeziehen.

Dabei wird insbesondere auf die entartete (oder degenerierte) Vierwellenmischung eingegangen. Sie umfaßt die Spezialfälle der Vierwellenmischung, bei denen die Frequenzen  $\omega_i$  aller beteiligten elektromagnetischen Wellen identisch sind ( $\omega_i \equiv \omega$ ). Diese Bedingung schränkt die Vielfalt der möglichen Prozesse auf diejenigen ein, bei denen Frequenz und Wellenvektor einer der Wechselwirkungen mit einem negativen Vorzeichen in die Polarisation dritter Ordnung eingehen. In Gl. 5 auf Seite 21 hat die nichtlineare Suszeptibilität demnach die Form  $\chi^{(3)}(\omega_4 \equiv \omega = \omega \pm \omega \mp \omega, \vec{k}_4)$ . Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten einfarbigen Zweipuls-Photonenecho- und Pump-Test-Experimente sind zwei Vertreter der entarteten Vierwellenmischung.

### 2.3.1 Vom induzierten Gitter zum Photonenecho

Die entartete Vierwellenmischung bietet den Vorteil eines geringeren experimentellen Aufwandes gegenüber Versuchsanordnungen, in denen verschiedene Pumpwellenlängen benutzt werden. Es wird nur ein einziger Laser benötigt, alle erforderlichen Laserimpulse kann man durch einfache Strahlteilung erhalten. Dabei besteht außerdem die Möglichkeit, daß eine Pumpwelle bzw. ein Pumpimpuls mehrfach mit dem betrachteten System wechselwirkt und somit neben den Frequenzen formal auch Wellenvektoren identisch sein können. Somit bietet sich die Chance, unter Verwendung von nur zwei einfallenden Laserimpulsen aus einer einzigen Quelle Vierwellenmischungseffekte zu beobachten.



### 2.3.1.1 Das induzierte Gitter

Die Eigenschaft identischer Wellenlängen bietet einen anschaulichen Zugang zum Verständnis der ablaufenden Prozesse, zusätzlich zu der in Abschnitt 2.2.2. diskutierten allgemeinen Herangehensweise. Betrachtet man zwei sich kreuzende kohärente ebene Wellen (Abb. 7), so kommt es im Überlappungsbereich zur Ausbildung von stationären Interferenzstreifen. Befindet sich in diesem Überlappungsbereich ein Medium, führen die lokalen Intensitätsunterschiede zu einer räumlichen, gitterartigen Modulation von Absorptionsindex (Amplitudengitter) beziehungsweise Brechungsindex (Phasengitter). Diese Betrachtung läßt sich auch für den Fall der nichtentarteten Vierwellenmischung verwenden, allerdings sind die induzierten Gitter dann nicht mehr stationär sondern beweglich. Die Beugung eines Teststrahls an diesem von zwei interferierenden Pumpwellen induzierten Gitter ist eine alternative Interpretation der Vierwellenmischung. In Abb. 7 wird dieser Vorgang am Beispiel der Selbstbeugung eines Laserstrahls veranschaulicht, wie es den Verhältnissen beim Zweipuls-Photonenecho entspricht.

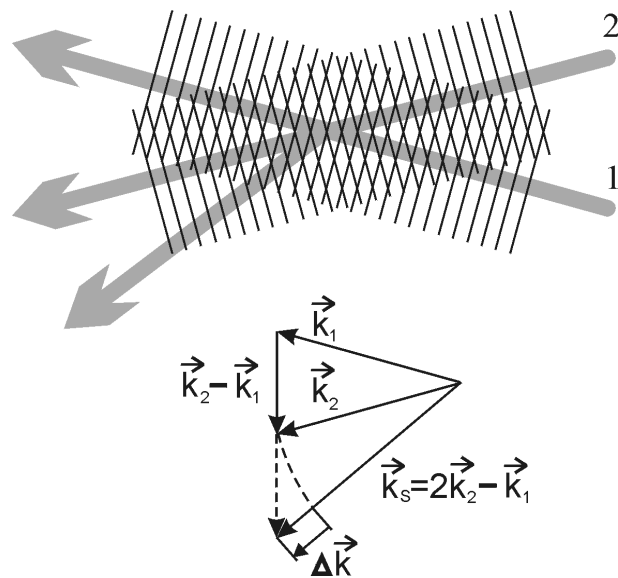


Abb. 7: Interpretation der entarteten Vierwellenmischung als Selbstbeugung an einem induzierten Gitter, das durch die Überlagerung zweier ebener Pumpwellen identischer Wellenlängen erzeugt wird. Der Strahl 2 wird selbst an dem Gitter mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{k}_2 - \vec{k}_1$  gebeugt und führt zu einer Polarisation mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_S = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ .

Die Wellenfronten (schräge Linienschar) kennzeichnen die Orte gleicher Phase, ihr Abstand entspricht somit einer Wellenlänge  $\lambda$ . Die Linien des induzierten Gitters stehen senkrecht auf der Zeichenebene, die räumliche Struktur in der Zeichenebene wird durch die Kreuzungspunkte der Wellenfronten angedeutet. Die Wellenvektoren der Polarisation  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  haben jeweils den Betrag  $2\pi/\lambda$  und stehen senkrecht auf den Wellenfronten,

aus deren Überlagerung das Gitter resultiert. Somit besitzen die Wellenvektoren die Eigenschaften von reziproken Gittervektoren, wie sie aus der Festkörperphysik bekannt sind. Nach dem Beugungsgesetz aus der Kristalloptik ist die Differenz der Wellenvektoren von gebeugter und einfallender Welle identisch mit einem Gittervektor des reziproken Gitters. Für die in Abb. 7 dargestellte erste Beugungsordnung des Strahls 2 entspricht dieser reziproke Gittervektor der Differenz der einfallenden Wellenvektoren:  $\mathbf{k}_S - \mathbf{k}_2 = \pm(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)$ . Für das positive Vorzeichen ergibt sich demnach  $\mathbf{k}_S = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ , für das negative Vorzeichen fällt  $\mathbf{k}_S$  mit  $\mathbf{k}_1$  zusammen. Der letztere Fall soll hier nicht weiter betrachtet werden.

### 2.3.1.2 Phasenanpassung

Anhand der Vektordarstellung im unteren Teil der Abb. 7 wird deutlich, daß bei der dargestellten Variante der resultierende Wellenvektor  $\mathbf{k}_S$  einen um  $|\Delta\mathbf{k}|$  größeren Betrag aufweist als  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_2$ . Der Betrag des Wellenvektors ist über Gl. 28 an die Frequenz  $\omega$  gekoppelt, die in dem hier dargestellten Fall der entarteten Vierwellenmischung bei allen beteiligten Wellen identisch ist.

$$|\vec{k}| = \sqrt{\epsilon_r} \frac{\omega}{c_0} = \frac{\omega}{n(\omega, \vec{e}_k) c_0} \quad \text{Gl. 28}$$

Also muß (bei konstantem Brechungsindex) auch der Wellenvektor des Response-Signals  $\mathbf{k}_4$  denselben Betrag aufweisen wie die  $\mathbf{k}_i$  der Pumpwellen. Diese Differenz zwischen den Wellenvektoren der Polarisation und des Response-Signals führt zu einem räumlich periodischen Auf- und Abbau der elektromagnetischen Signalwelle in Abhängigkeit von dem zurückgelegten Weg  $L$  entsprechend Gl. 29 [80]:

$$E_S \propto \frac{\sin(\frac{1}{2} \Delta k \cdot L)}{\frac{1}{2} \Delta k \cdot L} \quad \left( \lim_{\Delta k \rightarrow 0} E_S = 1 \right) \quad \text{Gl. 29}$$

Um diesen Effekt zu vermeiden, ist eine Phasenanpassung (*phase matching*) erforderlich, das bedeutet, es muß  $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_4$  und somit  $\Delta\mathbf{k}=0$  gewährleistet sein. Das ist besonders wichtig, wenn eine hohe Effizienz des nichtlinearen Effektes angestrebt wird. Praktisch kann Phasenanpassung durch eine geeignete Strahlgeometrie wie zum Beispiel in Abb. 8 erreicht werden, die allerdings eine Anordnung mit drei Strahlen voraussetzt. In optisch anisotropen Medien ist nach Gl. 28 gegebenenfalls auch die Ausnutzung der Frequenz- oder Richtungsabhängigkeit des Brechungsindexes möglich.

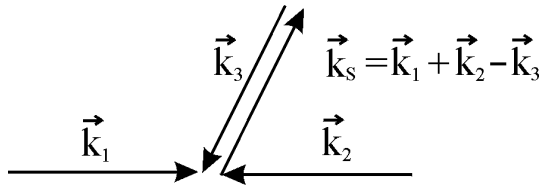


Abb. 8: Phasenanpassung bei der entarteten Vierwellenmischung in einer Anordnung mit gegenläufigen Pumpstrahlen.

In optisch isotropen Medien ist eine optimale Phasenanpassung für die entartete Vierwellenmischung mit nur zwei gekreuzten Strahlen nach Abb. 7 praktisch nicht zu erreichen, was eine relativ geringe Signalstärke zur Folge hat.

### 2.3.1.3 Das transiente Besetzungsgitter

In der bisherigen Betrachtung ist von kontinuierlichen elektromagnetischen Wellen ausgegangen worden. Betrachtet man an deren Stelle kurze Laserimpulse, so läßt sich für den Fall der zeitlichen Überlappung zweier Impulse die Interpretation als Selbstbeugung aufrechterhalten. Untersucht man jedoch nicht die *Selbstbeugung* eines gittererzeugenden Impulses, sondern verwendet einen dritten, verzögerbaren Impuls zum Testen des Gitters, kann man anhand der gebeugten Intensität als Funktion der Verzögerung auf die Gitterlebensdauer schließen. Es handelt sich dabei um eine homodyne Methode, d.h. das Meßsignal wird ausschließlich von der nichtlinearen Polarisierung erzeugt.

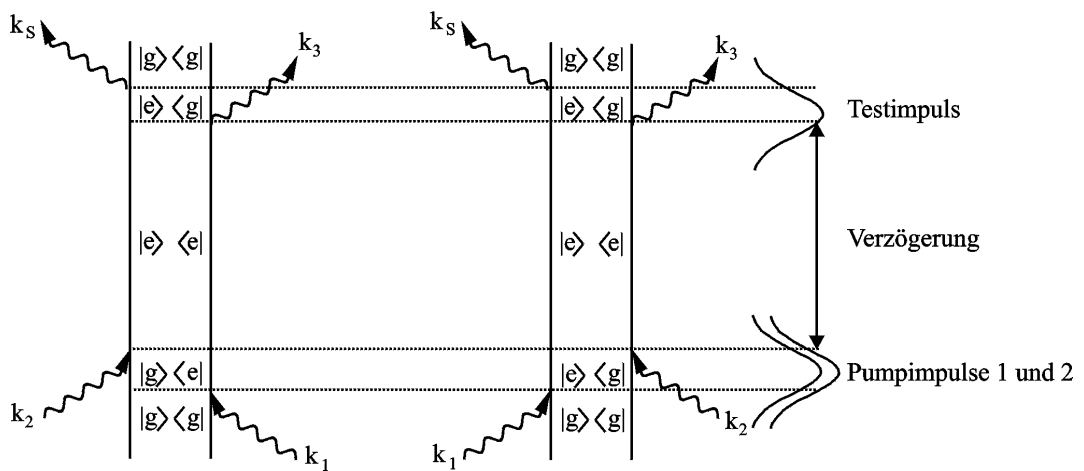


Abb. 9: Feynman-Diagramme zum transienten Besetzungsgitter. Die Reihenfolge der Wechselwirkung der zeitlich überlappenden Pumpimpulse 1 und 2 mit dem System ist austauschbar.

Erfolgt eine resonante Anregung des Systems, kann sich ein Besetzungsgitter ausbilden. Nach dem Abklingen der Pumpimpulse entwickelt sich das angeregte System im Zustand  $|e\rangle\langle e|$  entsprechend Gl. 14 auf Seite 25 in Richtung des thermischen Gleichgewichts. Die

Abb. 9 zeigt die Feynman-Diagramme der beteiligten Prozesse. Der Abbau der Besetzung erfolgt innerhalb der Energierelaxationszeit. Durch die Variation der Verzögerung kann die Lebensdauer des Besetzungsgitters und somit die Lebensdauer der angeregten Zustände ermittelt werden. Den Spezialfall der Selbstbeugung erhält man bei verschwindender Verzögerung, wenn der Impuls 1 bzw. 2 die Rolle des Testimpulses mit übernimmt.

#### 2.3.1.4 Der experimentelle Zugang zur Phasenrelaxation

Eine Verallgemeinerung ergibt sich, wenn sich die beiden gittererzeugenden Pumpimpulse 1 und 2 nicht mehr zeitlich überlappen. Allgemein existieren vier Basisdiagramme, die die Bedingung der entarteten Vierwellenmischung erfüllen (Abb. 10). Man erkennt, daß sich die für das Besetzungsgitter relevanten Prozesse in Abb. 9 aus den Diagrammen A und B für den Fall der zeitlichen Überlappung von Impuls 1 und 2 ergeben ( $t_1 = t_2 \rightarrow \tau = 0$ ). Es treten zwei weitere Prozesse auf, in denen sich die Entwicklung des Systems nach dem zweiten Anregungsimpuls ( $t = t_2 \dots t_3$ ) im elektronischen Grundzustand  $|g\rangle\langle g|$  vollzieht (Abb. 10 C und D).

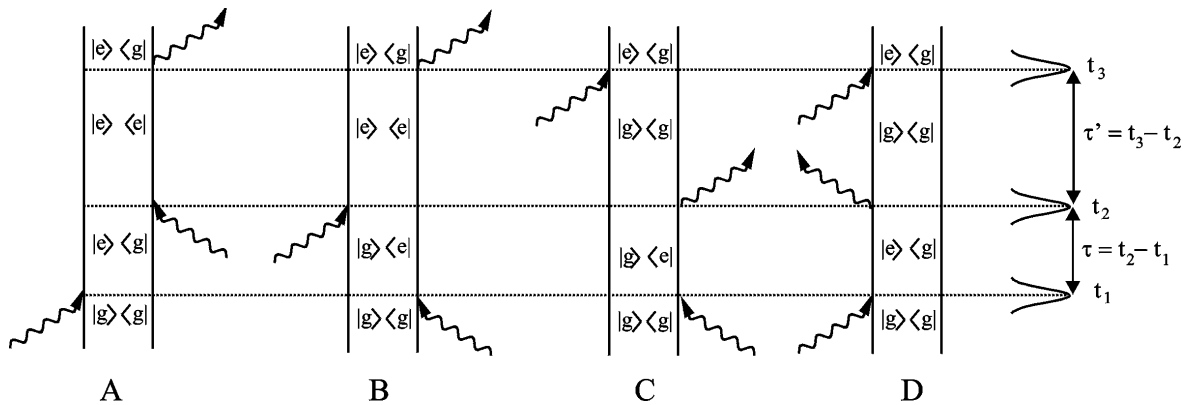


Abb. 10: Feynman-Diagramme der zu  $P^{(3)}(\omega_s = \omega, \vec{k}_s = \vec{k}_3 \pm \vec{k}_2 \mp \vec{k}_1)$  beitragenden Wechselwirkungen.

Für die Zeit zwischen dem ersten und dem zweiten Impuls ( $t = t_1 \dots t_2$ ) befindet sich das System in einem Diagonalzustand  $|g\rangle\langle e|$  bzw.  $|e\rangle\langle g|$ . Die mikroskopischen Dipole des Ensembles schwingen anfangs in Phase, es ist eine makroskopische Polarisation erzeugt worden. Die transversale Relaxationszeit  $T_2$  drückt aus, in welchem Zeitraum sich das System ungestört entwickeln kann. Phasenzerstörende Prozesse führen dazu, daß die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen mikroskopischen Dipolen des Ensembles gestört werden. Die Kohärenz geht verloren und somit auch die makroskopische Polarisation. Derartige phasenzerstörenden Prozesse sind bezogen auf die im LHC II gebundenen Chl beispielsweise Wechselwirkungen mit der Proteinmatrix.

Doch auch die inhomogene Verbreiterung der Übergangsfrequenzen führt zu einer Zerstörung der Kohärenz. Im Verlauf der Entwicklung kommt es zwischen zwei mikroskopischen Oszillatoren mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  zu einer wachsenden Phasendifferenz  $\Delta\phi = (\omega_2 - \omega_1) t$ . Diese Störung hat jedoch aufgrund ihrer wohl definierten Zeitabhängigkeit einen völlig anderen Charakter als die irreversiblen Wechselwirkungsprozesse mit der Umgebung, was man sich bei der Methode des Photonenechos zunutze macht. Das Prinzip dieser Technik soll im folgenden näher erläutert werden. Der anschließende Abschnitt konzentriert sich dabei auf das Zweipuls-Photonenecho. Die Reduzierung der in Abb. 10 dargestellten allgemeinen Vierwellenmischungsprozesse auf das Zweipulsexperiment erfolgt durch die Zusammenlegung von Impuls 2 und 3, das bedeutet  $\tau' \rightarrow 0$ .

### 2.3.2 Das Zweipuls-Photonenecho

Bei Betrachtung der Feynman-Diagramme in Abb. 10 B und C stellt man fest, daß sich die auftretenden Diagonalzustände nach der ersten und dritten Wechselwirkung jeweils konjugiert zueinander verhalten ( $|g\rangle\langle e| \leftrightarrow |e\rangle\langle g|$ ). Diese Eigenschaft hat die Konsequenz, daß auch die Phasenfaktoren in beiden Entwicklungsabschnitten konjugiert zueinander sind. Die Phasenentwicklung kehrt sich um (Abb. 11) und nach dem Auseinanderlaufen (*dephasing*) während der Zeit  $t = 0 \dots \tau$  erfolgt nach der dritten Wechselwirkung ab dem Zeitpunkt  $\tau$  ein Zusammenlaufen der Phasen (*refocusing*).

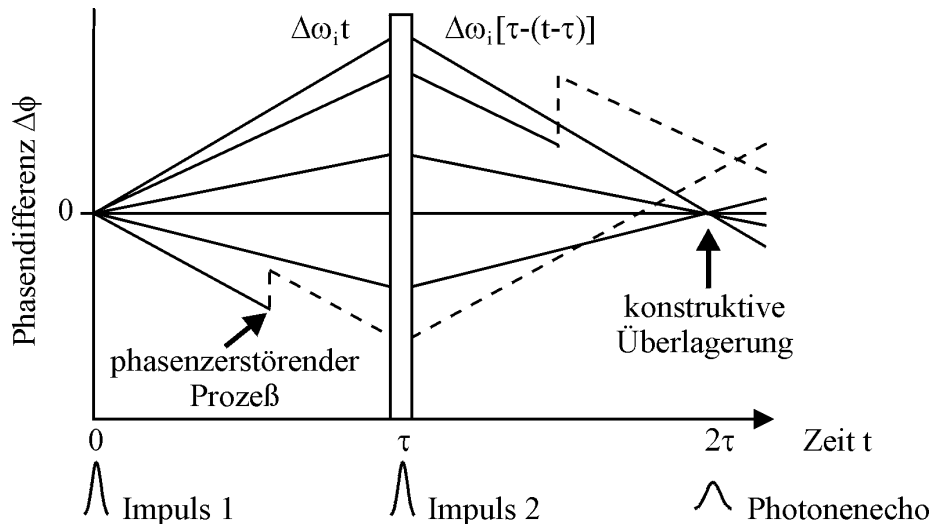


Abb. 11: Phasenentwicklung der Polarisation in einem inhomogen verbreiterten Ensemble mikroskopischer Oszillatoren beim Zweipuls-Photonenecho. Jede Linie symbolisiert die Entwicklung der Phasendifferenz zwischen einem Oszillator der Frequenz  $\omega_i$  und eines auf der Mittenfrequenz  $\omega_0$  schwingenden Oszillators. (Details siehe Text)

Dieser Prozeß führt nach der Zeit  $t=2\tau$  zu einer konstruktiven Überlagerung der Oszillationen vieler mikroskopischer Dipole. Eine makroskopische, zeitlich veränderliche Polarisation entsteht, die den Maxwell-Gleichungen auf Seite 20 zufolge Quelle eines hochfrequenten elektromagnetischen Impulses ist. Der auf diese Weise erzeugte Lichtimpuls wird als Photonenecho bezeichnet. Die in Abb. 10 A und D dargestellten Wechselwirkungen beinhalten keine Umkehr der Phasenentwicklung, so daß ausschließlich die Prozesse B und C einen Beitrag zum Photonenecho liefern können (Abb. 12). Phasenzerstörende Prozesse führen im Lauf der Zeit dazu, daß einige Ensemblemitglieder daran gehindert werden, an der konstruktiven Interferenz mitzuwirken (gebrochene Linien in Abb. 11). Die Wahrscheinlichkeit derartiger Störungen wird nach Gl. 17 auf Seite 26 durch die transversale Relaxationszeit  $T_2$  beschrieben. Mit wachsender Verzögerungszeit  $\tau$  steigt die Anzahl der Störprozesse, die Intensität des Photonenechos nimmt ab. Durch die Untersuchung der Intensität des Photonenechos als Funktion der Verzögerung zwischen beiden Anregungsimpulsen steht somit eine Methode zur Verfügung, die Phasenrelaxation ohne den störenden Einfluß der inhomogenen Verbreiterung zu verfolgen.

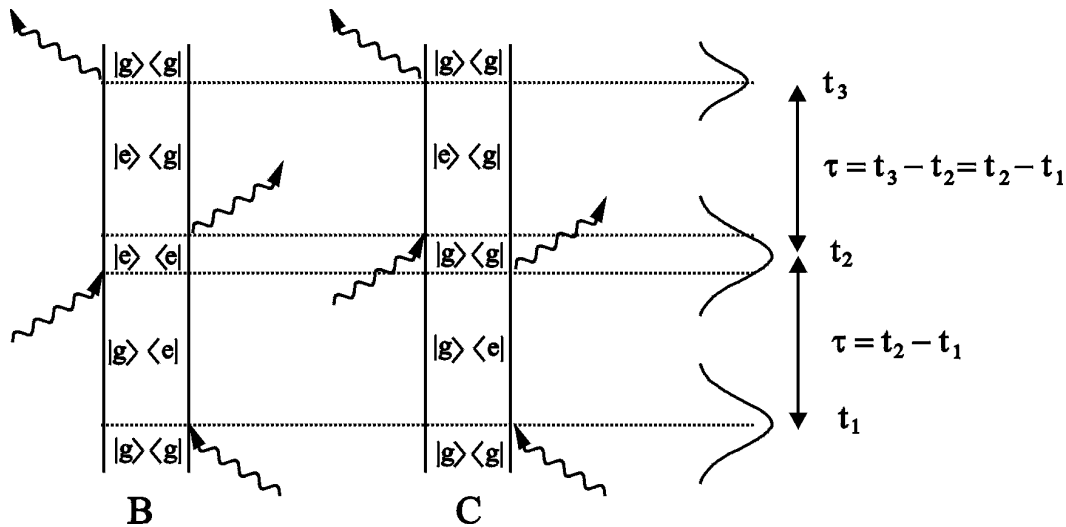


Abb. 12: Feynman-Diagramme der für das Zweipuls-Photonenecho relevanten Prozesse.

Die dynamischen Eigenschaften eines Systems von inhomogen verbreiterten unabhängigen Zweiniveausystemen, die zur Generation eines Photonenechos führen, wurden erstmals von T. Yajima und Y. Taira ausführlich theoretisch untersucht und veröffentlicht [96]. Die Lösung der Gl. 22 c) auf Seite 27 für dieses konkrete System führte sie zu einem expliziten Ausdruck für das Diagonal-Matrixelement  $\hat{\rho}_{10}^{(3)} = \rho_{10}^{(3)} \exp(i\omega\tau)$ . Es umfaßt mehrere Komponenten zu den Wellenvektoren  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3 = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_4 = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ . Aufgrund der

räumlichen Selektion des detektierten Vierwellenmischungssignals bezüglich der Richtung  $\mathbf{k}_3$  liefert jedoch nur der in Gl. 30 angegebene Term  $\hat{\rho}_{10}^{(3)}(\vec{k}_3)$  Beiträge zum gemessenen Photonenecho.

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{10}^{(3)}(\vec{r}, t)_{\vec{k}_3} = & -2i \rho^{(0)} \left( \frac{\mu_{10}}{\hbar} \right)^3 \exp \left[ -\frac{t}{T_2} + i (\vec{k}_3 \cdot \vec{r} - \Delta\omega t) \right] \\ & \times \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' E_2(\vec{r}, t') E_2(\vec{r}, t'') E_1^*(\vec{r}, t''') \\ & \times \exp \left[ \frac{t' - t''}{T_2} - \frac{t' - t''}{T_1} + \frac{t'''}{T_2} + i (\Delta\omega (t' + t'' - t''')) \right] \\ & + E_2(\vec{r}, t') E_1^*(\vec{r}, t'') E_2(\vec{r}, t''') \\ & \times \exp \left[ \frac{t' - t''}{T_2} - \frac{t' - t''}{T_1} + \frac{t'''}{T_2} + i (\Delta\omega (t' - t'' + t''')) \right] \end{aligned} \quad \text{Gl. 30}$$

Dabei ist  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ ,  $E_1$  und  $E_2$  stehen für die Amplituden des elektrischen Feldes der Anregungsimpulse 1 bzw. 2. Mittels Gl. 21 b (Seite 27) und Gl. 10 (Seite 24) läßt sich aus dem Dichtematrixelement die nichtlineare Polarisierung berechnen. Die inhomogene Verbreiterung der Übergangsfrequenzen kann durch eine Normalverteilung  $g(\omega)$  mit der Varianz  $\delta\omega$  approximiert werden (Gl. 31).

$$g(\omega) = \frac{1}{\delta\omega \sqrt{\pi}} \exp \left( -\frac{\Delta\omega^2}{\delta\omega^2} \right) \quad \text{mit } \Delta\omega = \omega_0 - \omega \quad \text{Gl. 31}$$

Unter der Annahme, daß die Impulsbreite klein gegen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $(\delta\omega)^{-1}$  ist (*short-pulse limit*), gelangt man zu dem in Gl. 32 aufgeführten Ausdruck für die Amplitude  $\hat{P}_3^{(3)}$  der nichtlinearen Polarisierung.

$$\hat{P}_3^{(3)}(\vec{r}, \tau, t > \tau) = -i \rho^{(0)} N \mu_{10} A_1 A_2^2 \exp \left[ i \vec{k}_3 \cdot \vec{r} - \frac{t}{T_2} - \frac{1}{4} (t - 2\tau)^2 (\delta\omega)^2 \right] \quad \text{Gl. 32}$$

Der Index 3 kennzeichnet die Zugehörigkeit zu dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_3 = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ ,  $A_i = \mu_{10} \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} E_i(\vec{r}, t) dt$  charakterisiert die „Fläche“ der Anregungsimpulse und  $N$  steht für die Anzahl der Dipole pro Volumeneinheit. Der Moment der Wechselwirkung mit dem ersten Impuls wurde als Zeitnullpunkt festgelegt ( $t_1 = 0$ ,  $t_2 = \tau$  in Abb. 12). Vor dem zweiten Impuls existiert keine entsprechende nichtlineare Polarisierung, d.h.  $\hat{P}_3^{(3)}(t < \tau) = 0$ .

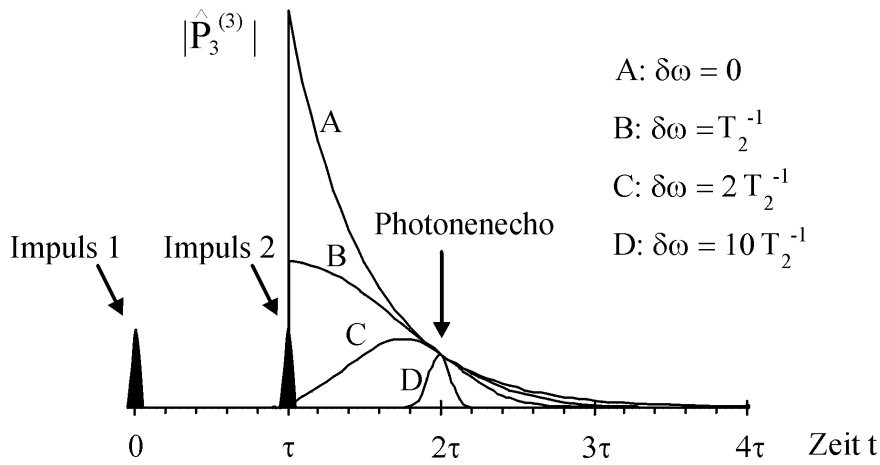


Abb. 13: Amplitude der nichtlinearen Polarisation  $\hat{P}_3^{(3)}(t)$  als Funktion der Zeit für verschiedene Werte der inhomogenen Verbreiterung  $\delta\omega$  nach Gl. 32. Die Phasenrelaxationszeit  $T_2$  ist konstant und beträgt in dem angegebenen Beispiel  $\tau/2$ .

Die Abb. 13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Polarisation  $|\hat{P}_3^{(3)}(t)|$  für verschiedene Werte der inhomogenen Verbreiterung  $\delta\omega$ . Für den Fall vernachlässigbarer inhomogener Verbreiterung ( $\delta\omega=0$ ) wird das Verhalten der Polarisation durch den Term  $\exp(-t/T_2)$  bestimmt, sie klingt einfach exponentiell ab. Mit wachsender inhomogener Verbreiterung bildet sich zum Zeitpunkt  $2\tau$  das Photonenecho heraus. Eine weitere Zunahme von  $\delta\omega$  führt zu einem schmalen Maximum, die zeitliche Position ändert sich nicht mehr.

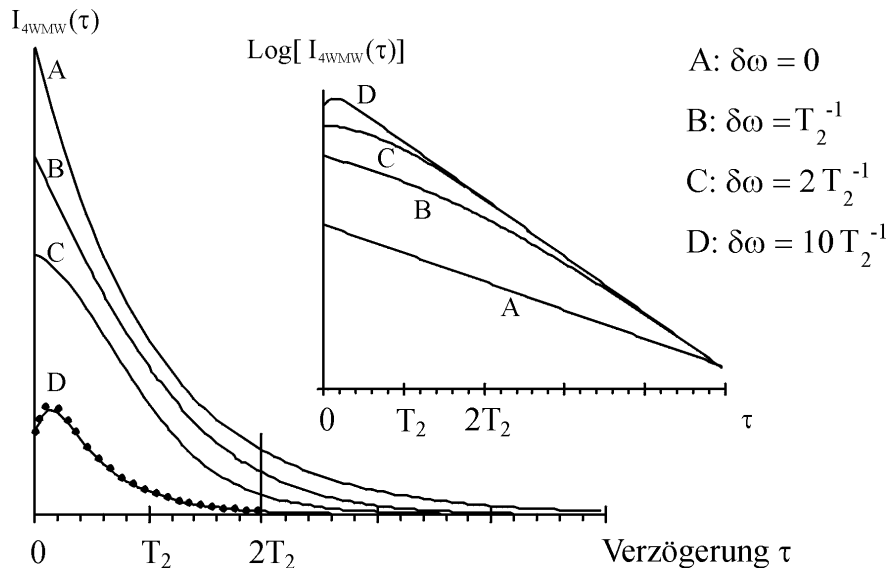


Abb. 14: Gesamtenergie des emittierten Responsesignals als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  für verschiedene Werte der inhomogenen Verbreiterung  $\delta\omega$  (Resultat der numerischen Integration von Gl. 33). Die Punkte kennzeichnen die mit Gl. 34 errechneten Werte für den Fall D ( $\delta\omega=10 T_2^{-1}$ ). Die Phasenrelaxationszeit  $T_2$  ist konstant. Der senkrechte Strich markiert die in Abb. 13 ausgewählte Verzögerung  $\tau = 2 T_2$ . Das eingefügte Diagramm veranschaulicht das Abklingverhalten der Gesamtenergie mit zunehmender Verzögerung anhand einer halblogarithmischen Darstellung (normiert auf identische Werte bei  $\tau = 5 T_2$ ).



Die Gesamtenergie des emittierten Vierwellenmischungssignals  $I_{4WM}$  ist dem Integral über dem Betragsquadrat der nichtlinearen Polarisation  $\hat{P}_3^{(3)}(t)$  proportional (Gl. 33).

$$I_{4WM}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \left| \hat{P}_3^{(3)}(\tau, t) \right|^2 dt \quad \text{Gl. 33}$$

Diese Integration führt in Abhängigkeit von der inhomogenen Verbreiterung zu unterschiedlichen Charakteristiken (Abb. 14). Bei fehlender inhomogener Verbreiterung (Kurve A) nimmt die Intensität mit  $\exp(-2\tau/T_2)$  ab. Der Faktor 2 im Exponenten folgt aus dem quadratischen Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Meßgröße (Gl. 33). Bei inhomogener Verbreiterung erfolgt das Abklingen dagegen im wesentlichen entsprechend  $\exp(-4\tau/T_2)$  mit Abweichungen im Bereich kleiner Verzögerungszeiten. Der zusätzliche Faktor 2 im Exponenten resultiert aus der Zeit  $2\tau$ , die das System den Störprozessen ausgesetzt ist, bevor das Echosignal erzeugt wird (siehe Abb. 11 auf Seite 37). Für den Grenzfall großer inhomogener Verbreiterung ( $\delta\omega \gg T_2^{-1}$ ) kann man Gl. 33 explizit lösen, es ergibt sich der in Gl. 34 aufgeführte Ausdruck für die Intensität des integrierten Zweipuls-Photonenechos [96]. In wieweit die Voraussetzung  $\delta\omega \gg T_2^{-1}$  für den Fall des LHC II erfüllt ist, wird im Abschnitt 4.2.3.3 auf Seite 82 diskutiert.

$$I_{2PE}(\tau > 0, \delta\omega \gg T_2^{-1}) \propto \exp\left[-\frac{4\tau}{T_2}\right] \cdot \left(1 + \Phi\left[\frac{\delta\omega \cdot \tau}{\sqrt{\pi}}\right]\right) \quad \text{Gl. 34}$$

$$\text{mit } \Phi(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt, \quad I_{2PE}(\tau < 0) = 0$$

Es fällt auf, daß sich für hinreichend große Werte von  $\delta\omega$  (Abb. 14, Kurve D) ein Maximum des integrierten Echosignals ausbildet, dessen Position deutlich gegenüber dem Zeitnullpunkt verschoben ist. Für  $\delta\omega = 10 T_2^{-1}$  ist die Bedingung  $\delta\omega \gg T_2^{-1}$  hinreichend gut erfüllt. Wie an den Punkten bei der Kurve D in Abb. 14 zu erkennen ist, sind die mit Gl. 34 berechneten Werte bis auf geringe Abweichungen im Bereich des Maximums nahezu identisch mit den Daten, die durch numerische Integration gewonnen wurden.

Nicht immer kann von Anregungsimpulsen mit vernachlässigbarer Dauer ausgegangen werden. Wird diese Voraussetzung nicht erfüllt, so ergibt sich das Vierwellenmischungssignal als eine Faltung von Anregungs- und Relaxationscharakteristik [96].

### 2.3.3 Einfarbige Pump-Test Experimente

Pump-Test-Experimente bzw. Untersuchungen der transienten Absorption (TA) werden eher selten im Zusammenhang mit der Vierwellenmischung diskutiert, obwohl sie ein Vertreter dieser Klasse optisch nichtlinearer Wechselwirkungen sind. Das soll in Abb. 15 anhand der zugehörigen Feynman-Diagramme verdeutlicht werden.

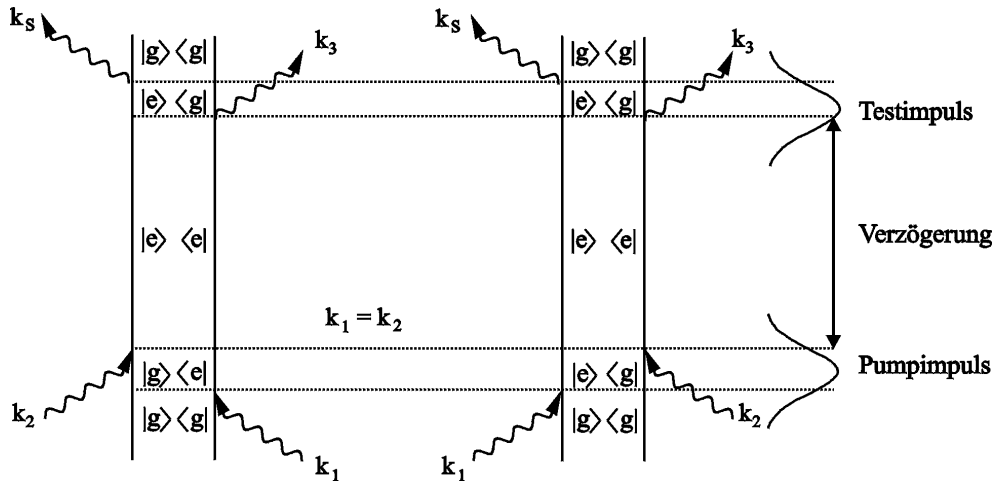


Abb. 15: Feynman-Diagramme zum Pump-Test-Experiment.

Sowohl Pump- als auch Testimpuls wechselwirken jeweils zweimal mit dem System. Man erkennt eine große Ähnlichkeit mit den Prozessen, die beim transienten Besetzungsgitter eine Rolle spielen (vergleiche Abb. 9 auf Seite 35). Beide Methoden sind zur Bestimmung der Energierelaxationszeit  $T_1$  geeignet. Der prinzipielle Unterschied besteht in den Richtungen der ersten beiden Wellenvektoren  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$ . Während sich  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  beim transienten Gitter unterscheiden, sind sie beim Pump-Test-Experiment identisch. Das hat die Konsequenz, daß bei PT-Experimenten der Wellenvektor des Responsesignals mit dem Wellenvektor des Testsignals zusammenfällt, es gilt  $\vec{k}_s \equiv \vec{k}_3 = \vec{k}_3 \pm \vec{k}_2 \mp \vec{k}_1$ . Somit ist die Pump-Test-Methode im Gegensatz zum transienten Gitter ein heterodynes Meßverfahren, d.h. der Meßwert resultiert aus der Überlagerung von nichtlinearer Polarisierung und elektrischem Feld des Testimpulses.



### 3 Experimentelle Grundlagen

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den wesentlichen experimentellen Aspekten der vorliegenden Arbeit. Insbesondere die Zielstellung, das Zweipuls-Photonenecho an Präparationen des Lichtsammelkomplexes höherer Pflanzen zu untersuchen, erfordert eine komplexe Apparatur zur Erzeugung hinreichend kurzer Impulse geeigneter variabler Wellenlängen. Die verwendete Femtosekunden-Laseranlage wird kurz vorgestellt. Die zu erwartende geringe Intensität des Photonenechos und starke Streusignale stellen hohe Anforderungen an die Sorgfalt bei der Durchführung der Experimente und die Qualität der Laserimpulse sowie der Meßapparatur. So war es unter anderem erforderlich, das vorhandene kommerzielle Lasersystem zu modifizieren und in einigen Parametern deutlich zu verbessern. Es wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode der Rauschunterdrückung auf der Basis eines Synchron-Choppers vorgestellt, die speziell an die Charakteristik der verfügbaren Laserimpulse angepaßt ist.

#### 3.1 Das Femtosekunden-Lasersystem

##### 3.1.1 Aufbau

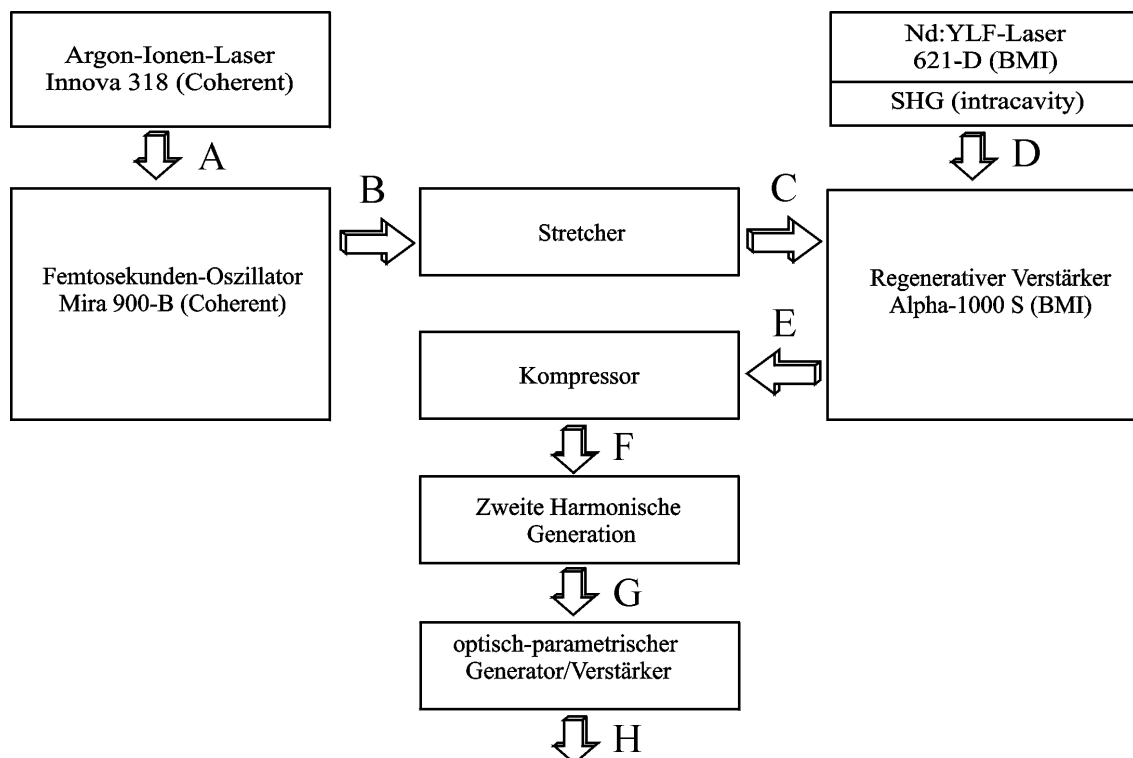


Abb. 16: Blockschaltbild des Femtosekunden-Lasersystems

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem Femtosekunden-Lasersystem der französischen Firma BMI (Paris) durchgeführt. Ein Blockschaltbild des Aufbaus ist in Abb. 16 dargestellt. An den mit Großbuchstaben gekennzeichneten Ausgängen der einzelnen Baugruppen ist die Laserstrahlung durch die folgenden typischen Wellenlängen, Impulsdauern und -energien sowie Repetitionsraten charakterisiert:

- A) Argon-Ionen-Laser: Multilinien-Betrieb, 8W, Dauerstrich
- B) Mira-Ausgang:  $\lambda=800$  nm,  $\Delta\lambda=15$  nm,  $\tau=80$  fs,  $E=10$  nJ,  $f=76$  MHz
- C) Strecher-Ausgang:  $\lambda=800$  nm,  $\tau=200$  ps,  $E=5$  nJ,  $f=76$  MHz
- D) Nd:YLF-Laser mit Intracavity-SHG:  $\lambda=523$  nm,  $\tau=300$  ns,  $E=8$  mJ,  $f=1$  kHz
- E) Alpha-1000 S Ausgang:  $\lambda=800$  nm,  $\tau=200$  ps,  $E=1.3$  mJ,  $f=1$  kHz
- F) Kompressor-Ausgang:  $\lambda=800$  nm,  $\Delta\lambda=12$  nm,  $\tau=600-800$  fs,  $E=600$   $\mu$ J
- G) SHG-Ausgang:  $\lambda=400$  nm,  $\tau=600-800$  fs,  $E=180$   $\mu$ J
- H) OPA-Ausgang:  $\lambda=550-720$  nm,  $\Delta\lambda=5-7$  nm,  $\tau=130-250$  fs,  $E=5-20$   $\mu$ J,  $f=1$  kHz

### ***3.1.1.1 Femtosekunden-Oszillator und Stretcher***

Im folgenden sollen die einzelnen Baugruppen des Lasersystems kurz vorgestellt werden. Der Femtosekunden-Oszillator (Mira 900-B, Coherent) basiert auf einem Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa), der von einem im Dauerstrich-Multilinienebetrieb arbeitenden Argon-Ionen-Laser (Innova 318, Coherent) gepumpt wird. Der Oszillator wird durch Kerrlinsen-Modenkopplung (*Kerr lens modelocking*) in die Lage versetzt, Laserimpulse mit einer Dauer von weniger als 100 fs zu erzeugen. Bei der Kerrlinsen-Modenkopplung handelt es sich um ein passives Modenkopplungsverfahren. Der Laserresonator besitzt im Impulsbetrieb eine höhere Güte als im kontinuierlichen Modus, da kurze Impulse aufgrund ihrer großen momentanen Feldstärke im Titan:Saphir-Kristall eine Selbstfokussierung erfahren und somit im Gegensatz zum ungeladenen Strahl eine Spaltblende ungehindert passieren können. Hinter dem Auskoppelspiegel des Oszillators stehen Impulse von  $\approx 80$  fs Dauer und 10 nJ Energie bei einer Repetitionsrate von 76 MHz zur Verfügung. Das Verstärkungsprofil des Titan-Saphir-Lasers erlaubt die Variation der Wellenlänge in einem Bereich von zirka 700 bis 900 nm. Für die durchgeführten Experimente wurde die Wellenlänge allerdings auf 800 nm festgelegt.

Die Femtosekunden-Impulse müssen vor der Verstärkung zeitlich gedehnt werden, anderenfalls würden die optischen Elemente im Verstärker durch die extrem hohe Spitzenintensität zerstört werden.

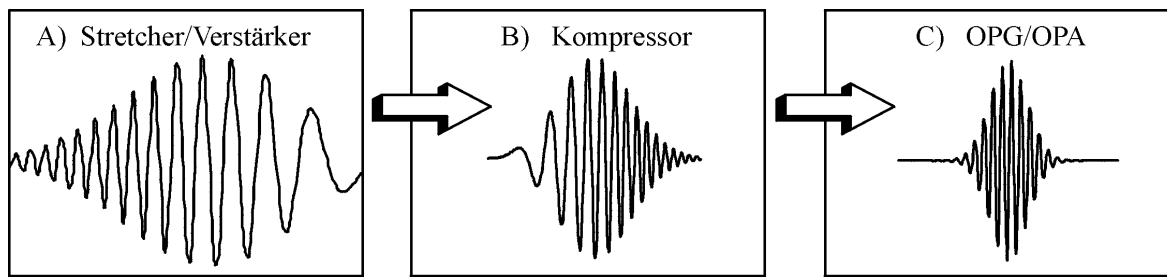


Abb. 17: Charakterisierung des Chirps der Impulse nach Durchlaufen verschiedener Laserbaugruppen: A) nach dem Stretcher und Verstärker, B) hinter dem Kompressor und C) am Ausgang des OPG/OPA

Die zeitliche Dehnung erfolgt im sogenannten Stretcher durch das Aufprägen eines Chirps, d.h. einer relativen Verzögerung der verschiedenen spektralen Anteile des Laserimpulses durch Laufzeitunterschiede in einer Gitteranordnung. Nach dem Durchlaufen des Stretchers ist der Impuls je nach spektraler Breite zeitlich um einen Faktor von bis zu 5000 gedehnt, wobei die langwelligeren Spektralanteile voraneilen (Abb. 17A).

### 3.1.1.2 Regenerativer Verstärker und Kompressor

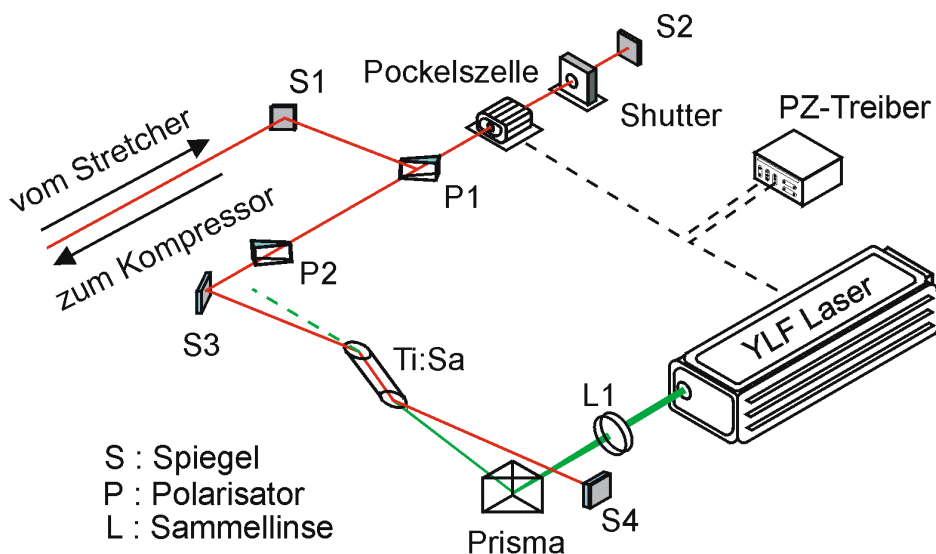


Abb. 18: Aufbau des regenerativen Verstärkers

Die so auf über 100 ps verbreiterten Impulse werden in den regenerativen Verstärker (Alpha-1000 S, BMI) eingekoppelt (Abb. 18). Dieser basiert auf einem gefalteten Laserresonator (S2-S3-S4) mit Ti:Sa-Kristall als aktivem Medium. Der Kristall wird bei 523 nm durch die resonatorintern erzeugte zweite Harmonische eines Nd:YLF-Lasers (Neodym:Yttrium-Lithiumfluorid, Nd:LiYF<sub>4</sub>) gepumpt. Durch einen akusto-optischen Güteschalter gesteuert generiert dieser Pumplaser Impulse von zirka 300 ns Dauer bei einer Taktrate von 1 kHz. Mit der Kombination aus einer Pockelszelle und dem Dünnschicht-

Polarisator P1 ist es durch gezielte Drehung der Polarisationssebene möglich, einen vom Stretcher kommenden Impuls in den Resonator einzuschließen und nach erfolgter Verstärkung wieder auszukoppeln. Das Zeitregime wird durch eine Oszilloskop-Aufnahme des Streulichtes deutlich (Abb. 19). Allerdings sind nur die letzten vier Umläufe des ps-Impulses zu erkennen. Davor ist er zu schwach, um auf diese Weise detektiert zu werden. Die Einkopplung des ps-Impulses erfolgt etwa während des Pumpimpuls-Maximums und ist in Abb. 19 nicht zu erkennen. Ausgekoppelt wird, wenn der zu verstärkende Impuls seine größte Intensität erreicht hat. Als Ausgangssignal steht schließlich ein um den Faktor  $10^5$  bis  $10^6$  verstärkter, durch einen Chirp zeitlich gedehnter Impuls mit einer Repetitionsrate von 1 kHz zur Verfügung.

Um die zeitliche Dehnung rückgängig zu machen, gelangt der verstärkte Impuls in den Kompressor. Dort werden wiederum Laufzeitunterschiede der verschiedenen spektralen Komponenten in einer Gitteranordnung ausgenutzt, dieses mal jedoch, um den aufgeprägten Chirp zu verringern.

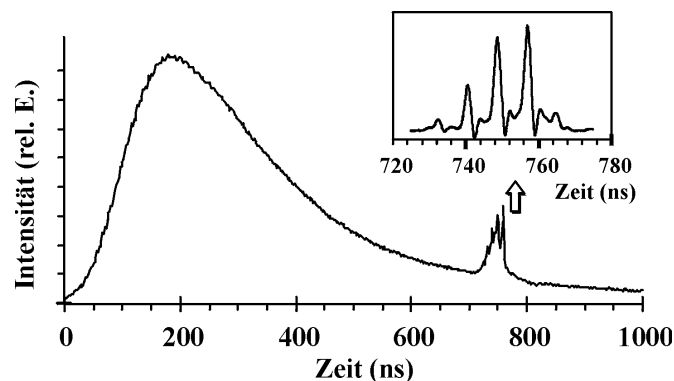
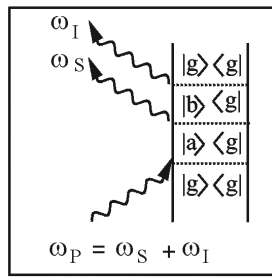


Abb. 19: Zeitliches Profil des Nd:YLF-Lasers. Am Ende des Pumpimpulses ist der anwachsende ps-Impuls deutlich erkennbar, er wird im vergrößerten Maßstab noch einmal hervorgehoben. Die dargestellte Breite des verstärkten Impulses ist durch die Trägheit des Photodetektors bedingt und entspricht nicht dem tatsächlichen zeitlichen Verlauf.

Für das optimale Pumpen des optisch-parametrischen Generators/Verstärkers (OPG/OPA) ist es sogar erforderlich, den Chirp nicht nur zu beseitigen, sondern ihn überzukompensieren. Das bedeutet, daß nun die kurzwelligen Spektralanteile voraneilen (Abb. 17 B). Dieser verbleibende Chirp wird in den nachfolgenden optischen Elementen aufgrund deren Gruppenlaufzeitdispersion kompensiert, hauptsächlich beim Passieren der nichtlinearen Kristalle des optisch-parametrischen Teils. Das Ziel sind Ausgangsimpulse, die möglichst ohne Chirp sind und letztendlich eine minimale Impulsbreite aufweisen (Abb. 17 C). Ein optimales Ergebnis wird erreicht, wenn die Impulse den Kompressor mit einer Dauer von 600 bis 800 fs verlassen.

### 3.1.1.3 Optisch-parametrischer Teil

optisch-parametrische Generation



DS Dichroitischer Spiegel  
VS Verzögerungsstrecke  
Lz Zerstreuungslinse  
Ls Sammellinse  
K BBO-Kristall  
ST Strahlteiler  
SF Strahlfalle  
S Spiegel

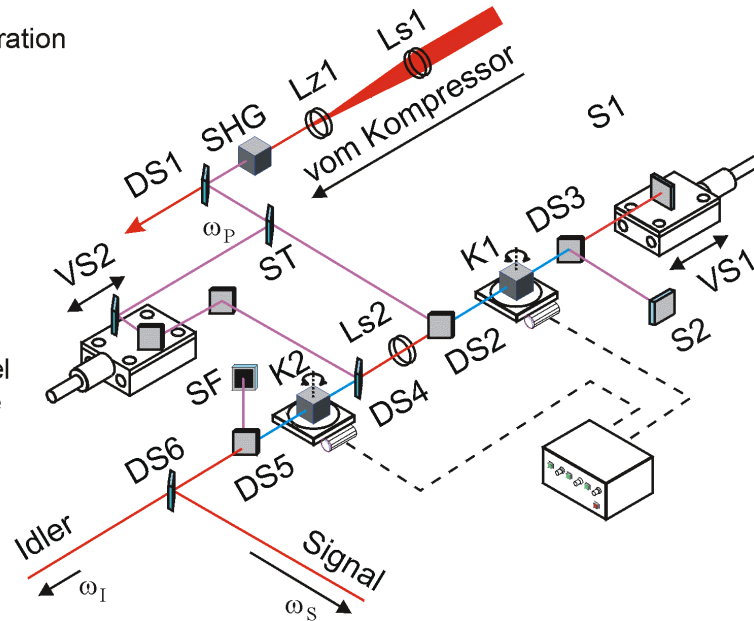


Abb. 20: Feynman-Diagramm der optisch-parametrischen Generation und Aufbau des optisch-parametrischen Generators/Verstärkers (OPG/OPA)

Nach einer Frequenzverdopplung durch die Generation der zweiten Harmonischen folgt der optisch-parametrische Teil (Abb. 20). Dieser hat die Aufgabe, die Wellenlänge von nun 400 nm in den gewünschten durchstimmbaren Bereich von 550 bis 700 nm umzusetzen. Für die Erzeugung der erforderlichen Frequenz wird der Effekt der optisch-parametrischen Generation ausgenutzt. Er entspricht einer Umkehrung der Summenfrequenzmischung. Durch diesen nichtlinearen Prozeß zweiter Ordnung (siehe Feynman-Diagramm in Abb. 20) werden in dem BBO-Kristall K1 ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Beta-Bariumborat) zwei neue Frequenzen generiert, deren Summe der Pumpfrequenz entspricht. Man bezeichnet die neu entstandenen elektromagnetischen Wellen als Signal- und Idlerwelle. Über den Drehwinkel des Kristalls kann man festlegen, für welche Frequenzen Phasenanpassung besteht, nur diese werden mit nennenswerter Effizienz erzeugt. Somit besteht durch die Drehung des Kristalls eine einfach zu handhabende Möglichkeit, die Frequenz durchzustimmen. Nach Richtungsumkehr von Signal- und Pumpimpuls durch die Spiegel S1 bzw. S2 wird K1 in entgegengesetzter Richtung durchlaufen und wirkt somit zugleich als erste Verstärkerstufe. Durch den Abgleich der Verzögerungsstrecke VS1 wird sichergestellt, daß beide Impulse gleichzeitig bei K1 eintreffen. Der Pumpimpuls für die zweite Verstärkung im Kristall K2 wird separat über die Verzögerungsstrecke VS2 geführt. Durch die dichroitischen Spiegel DS5 und DS6 wird schließlich sowohl der Pumpimpuls als auch der infrarote Idlerimpuls von dem gewünschten Signal getrennt.



### 3.1.2 Parameteroptimierung

#### 3.1.2.1 Verringerung der spektralen Breite

Jeder Laserimpuls hat notwendigerweise eine endliche spektrale Breite  $\Delta\lambda$ . Man spricht von transformationsbegrenzten Impulsen, wenn das zeitliche und das spektrale Profil durch eine Fouriertransformation ineinander überführt werden können. Für einen Impuls mit einer konkreten Dauer stellt die so ermittelte spektrale Breite eine untere physikalische Grenze dar. In der Praxis versucht man für gewöhnlich, möglichst nahe an diese Grenze heranzukommen, um neben einer hohen zeitlichen Auflösung der Meßapparatur auch eine akzeptable spektrale Auflösung zu erreichen.

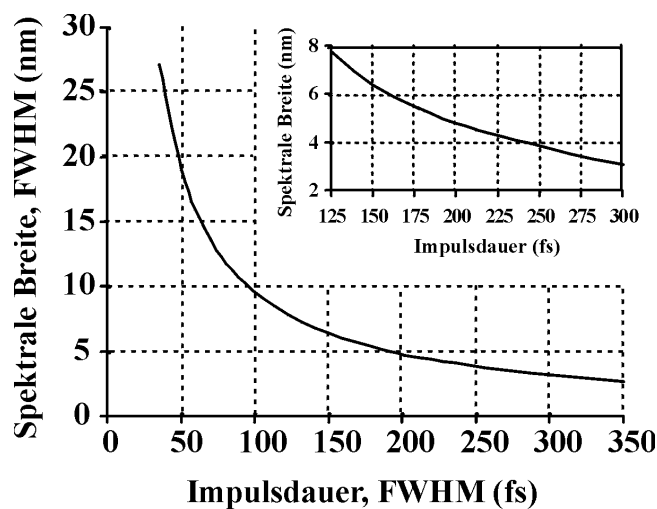


Abb. 21: Transformationsbegrenzte spektrale Breite eines Laserimpulses mit gaußförmigem zeitlichen Verlauf und einer Mittenwellenlänge von 680 nm als Funktion der Impulsdauer

In Abb. 21 ist die transformationsbegrenzte spektrale Breite von Impulsen mit einem zeitlichen Gaußprofil für Impulsdauern dargestellt, wie sie für die OPA-Ausgangssignale typisch sind. Eine Dauer von 200 fs korrespondiert bei einer Mittenwellenlänge von 680 nm beispielsweise mit einem  $\Delta\lambda$  von 5 nm. Um festzustellen, in wieweit die vom Hersteller installierte OPG/OPA-Konfiguration geeignet ist, Impulse mit akzeptabler spektraler Breite zu erzeugen, wurden Spektren bei verschiedenen Mittenwellenlängen mit einem optischen Vielkanalanalysator (OMA 1460-V, EG&G Princeton Applied Research) aufgenommen. Ein Vergleich der in Abb. 22 dargestellten Meßergebnisse mit dem Idealwert von zirka 5 nm zeigte allerdings, daß die tatsächliche spektrale Breite einen um den Faktor 2 bis 5 größeren Wert aufwies. Dabei ist die Tendenz zu beobachten, daß die Spektren mit zunehmender Wellenlänge deutlich breiter wurden und die Halbwertsbreite bei 680 nm bereits mehr als 20 nm betrug.

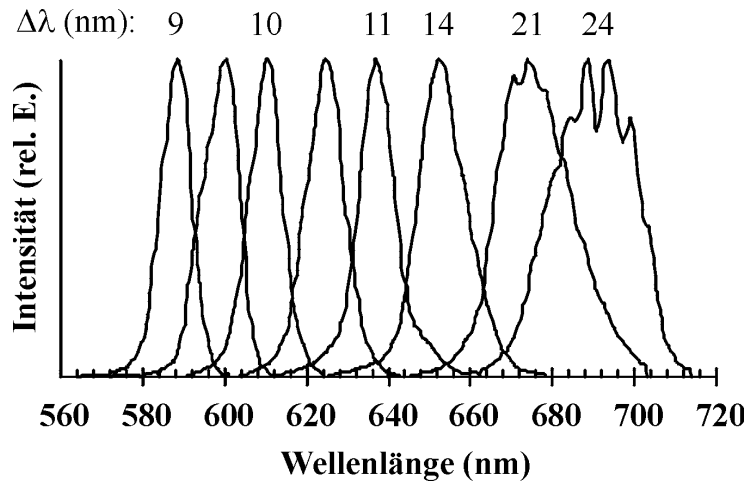


Abb. 22: Spektren von Impulsen bei verschiedenen Mittenwellenlängen, die mit der originalen OPG/OPA-Konfiguration erzeugt wurden. Im oberen Bereich der Grafik sind die entsprechenden spektralen Breiten (FWHM) angegeben.

Da sich die  $Q_y$ -Banden der im LHC II gebundenen Chl gerade in dem Bereich von 640 bis 690 nm befinden, sind derartige spektrale Breiten für die angestrebten Untersuchungen völlig ungeeignet, da eine selektive Anregung verhindert wird. Damit wären die experimentelle Ergebnisse als Überlagerung der Einflüsse vieler verschiedener Pigmente schwer zu interpretieren. Ursache dieses unbefriedigenden Verhaltens ist der Einsatz von nichtlinearen Kristallen im OPG/OPA, die für die Phasenanpassung des Typs I konfiguriert sind. Diese sind bei negativ doppelbrechenden Kristallen ( $n_o(\lambda) > n_e(\lambda)$ ) wie dem BBO so geschnitten, daß die Pumpwelle als außerordentlicher Strahl geführt wird und sowohl Signal- als auch Idlerwelle eine dazu senkrecht stehende Polarisationssebene aufweisen und den Kristall als ordentliche Strahlen passieren [15]. Die charakteristische Abhängigkeit der generierten Wellenlängen vom Drehwinkel des Kristalls für Typ I-Phasenanpassung ist in Abb. 23 A dargestellt.

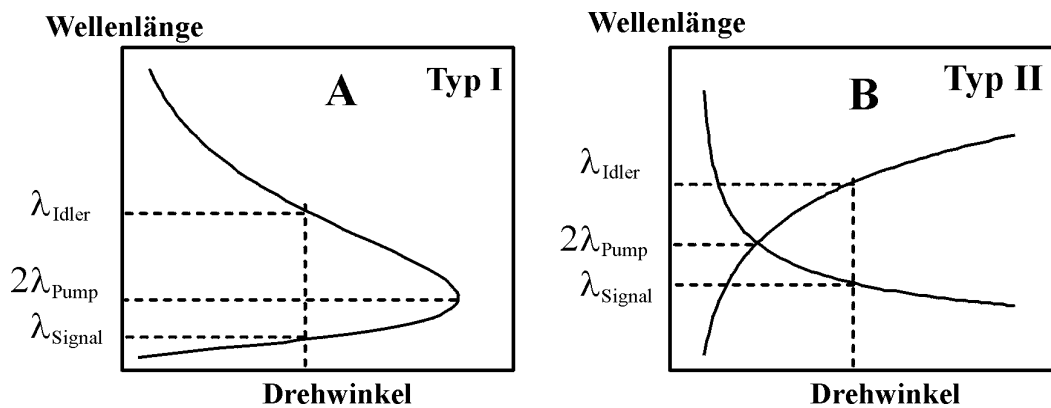


Abb. 23: Durchstimmcharakteristik bei der parametrischen Generation mit nichtlinearen Kristallen des Typs I (Bild A) und Typs II (Bild B) nach [46]

Bei Annäherung an den Degenerationspunkt ( $\lambda_{\text{Signal}} = \lambda_{\text{Idler}} = 2\lambda_{\text{Pump}}$ ) wächst der Anstieg der Kurve stark an und geht im Grenzfall gegen unendlich. Das bedeutet, daß die Wellenlänge immer unsensibler bezüglich des Drehwinkels wird, was eine Verbreiterung des Spektrums zur Folge hat. Wellenlängen um 680 nm liegen bereits so dicht am Degenerationspunkt von 800 nm (bei einer Pumpwellenlänge von 400 nm), daß kein hinreichend schmales Spektrum mehr erreicht werden kann.

Eine Lösung dieses Problems ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich: Zum einen kann der Abstand der Signalwellenlänge vom Degenerationspunkt durch die Verwendung einer größeren Pumpwellenlänge erhöht werden. Diese Variante wurde verworfen, da Femtosekunden-Oszillator und regenerativer Verstärker aufgrund ihres Verstärkungsprofils nur eine sehr begrenzte Variation der Wellenlänge um  $\pm 50$  nm erlauben, was zusätzlich mit einem Verlust an Leistung verbunden wäre. Zudem waren sämtliche Optiken für 800 bzw. 400 nm ausgelegt und ein Austausch wäre mit erheblichem materiellen Aufwand verbunden. Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung von nichtlinearen Kristallen, die für die Phasenanpassung des Typs II konfiguriert sind. In diesem Fall stehen die Polarisations Ebenen von Idler- und Signalwelle senkrecht aufeinander. In Abb. 23 B ist die Durchstimmcharakteristik für Typ II-Kristalle skizziert. Ein divergentes Verhalten des Anstiegs bei Annäherung an den Degenerationspunkt ist nicht mehr zu beobachten. Diese Lösungsvariante erfordert im wesentlichen nur den Austausch der nichtlinearen Kristalle. Da der Hersteller der Laseranlage BMI keinerlei Erfahrung mit dem Einsatz von Typ II-Kristallen in ihrem OPG/OPA hatte, mußten eigene Experimente bezüglich der Anpassung durchgeführt werden. Die Firma BMI erklärte sich bereit, die Kristalle als Gegenleistung für die Übermittlung der Testresultate kostenlos zur Verfügung zu stellen.

Die Umstellung von Typ I auf Typ II-Kristalle wurde erfolgreich durchgeführt. Um eine ausreichende Intensität des OPG/OPA-Signals zu gewährleisten, mußte dabei der Querschnitt des Pumpstrahls durch eine Änderung des Teleskops Ls1/Lz1 (siehe Abb. 20 auf Seite 48) verringert werden. Dessen Justage beeinflußt gleichzeitig sowohl die SHG als auch alle drei parametrischen Prozesse im OPG/OPA. Die Einstellung dieses Teleskops ist daher sehr kritisch, zumal eine zu starke Fokussierung leicht zu einer Zerstörung der optischen Oberflächen führt. Eine Kontrolle der spektralen Breite ergab bei Impulsen von etwa 200 fs Dauer Werte von  $\Delta\lambda = 5-7$  nm über den gesamten angestrebten Spektralbereich von 640 bis 700 nm. Somit konnten durch eine geänderte OPG/OPA-Konfiguration annähernd transformationsbegrenzte Impulse erreicht werden.

### 3.1.2.2 Verringerung der Fluktuationen

Eine mangelhafte Stabilität der Ausgangsimpulse stellt eine erhebliche Einschränkung bei der Nutzung der Femtosekunden-Laseranlage dar. Dabei sind Instabilitäten mit drei verschiedenen Charakteristika zu unterscheiden. Zum einen zeigte sich eine Langzeitdrift der mittleren Intensität innerhalb eines größeren Zeitbereiches von einigen zehn Minuten. Diese Drift war teilweise auf thermische Effekte zurückzuführen und konnte durch eine Klimatisierung des Labors und eine hinreichend lange Warmlaufphase des Lasersystems deutlich verringert werden. Außerdem erwies es sich als vorteilhaft, die pneumatischen Schwingungsdämpfer des Labortisches, auf dem die Laseranlage montiert war, ständig unter Druck zu lassen. Trotzdem verblieb mitunter eine Langzeitdrift mit nicht lokalisierbarer Ursache, die gegebenenfalls eine Nachjustage des OPG/OPA erforderlich machte. Das wirkte sich insbesondere auf Experimente mit aufwendig zu justierendem Versuchsaufbau negativ aus (wie zum Beispiel das zeitaufgelöste Photonenecho), da nach einer Justage des OPG/OPA in der Regel eine Nachjustage des gesamten experimentellen Aufbaus erforderlich wurde.

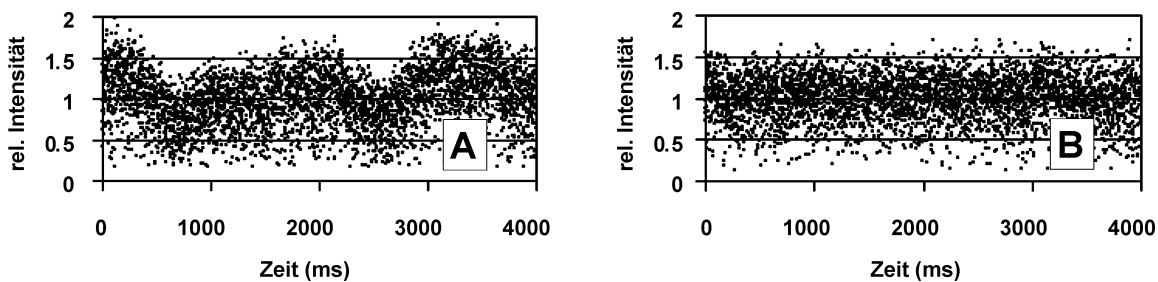


Abb. 24: Einfluß von Luftbewegungen im regenerativen Verstärker auf die Stabilität des OPA-Ausgangssignals. Dargestellt ist die auf den Mittelwert normierte Intensität von 4000 einzelnen, aufeinanderfolgenden Impulsen in der originalen Konfiguration des regenerativen Verstärkers (A) und nach der zusätzlichen Abdeckung des Lichtweges im Resonator (B).

Neben der Langzeitdrift waren Instabilitäten der OPG/OPA-Ausgangssignale sowohl auf einer Sekundenzeitskala als auch von Impuls zu Impuls zu beobachten. Die in Abb. 24 A zu erkennenden Intensitätsschwankung im Sekundenmaßstab war außerdem mit einer deutlichen Richtungsfluktuation verbunden. Durch zahlreiche Tests konnten Luftbewegungen im regenerativen Verstärker als eine wesentliche Quelle dieser relativ langsamen Schwankungen identifiziert werden. Trotz kompletter Abdeckung des Lasersystems existieren offensichtlich lokale Luftströmungen, getrieben durch Temperaturdifferenzen innerhalb des relativ abgeschlossenen Bereiches. Als Wärmequelle kommen beispielsweise die Laser und die Pockelszelle mit der geheizten

HF-Kathodenstrahlröhre in Betracht. Vermischen sich Luftschichten mit unterschiedlichen Temperaturen, kommt es im Grenzgebiet zur Ausbildung eines fluktuierenden Brechungsindexgradienten, der zu einer unregelmäßigen Krümmung des Lichtweges führt. Vergleichbare optische Phänomene sind aus dem Alltag bekannt, z.B. das Flimmern über einer heißen Asphaltstraße. Der regenerative Verstärker ist im Prinzip ein Laserresonator und daher besonders anfällig gegenüber Störungen der Strahlgeometrie. Dazu kommt, daß der Lichtweg vom Verstärker über den Kompressor zum OPG/OPA mehrere Meter beträgt. Somit können bereits minimale Richtungsfluktuationen die Stabilität des OPG/OPA so stark beeinflussen, daß sich letztendlich Verschiebungen des Laserstrahls um einige Millimeter ergeben, die mit dem bloßen Auge deutlich wahrnehmbar sind.

Als effektivste Maßnahme zur Eindämmung dieser Fluktuationen erwies sich die zusätzliche Abschirmung des Lichtweges im Resonator des regenerativen Verstärkers durch Röhren und eine zusätzliche Haube. Hiermit konnten die Schwankungen deutlich vermindert werden (siehe Abb. 24 B). Selbst wenn eine ungünstige Justage des regenerativen Verstärkers nach wie vor ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 24 A hervorrufen kann, so konnte doch die Toleranz gegenüber Luftbewegungen deutlich erhöht werden. Einen Einfluß auf die Fluktuationen von Impuls zu Impuls hatte diese Maßnahme allerdings nicht, wie an der gleichbleibenden Breite der Streuung in Abb. 24 zu erkennen ist. Die Ursachen für diese Schwankungen sind vielfältig und können keinem bestimmten Einfluß klar zugeordnet werden.

Abb. 25 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Intensität am Ausgang verschiedener Baugruppen des Lasersystems. Man erkennt, daß die starken Intensitätsschwankungen hauptsächlich im OPG/OPA entstehen. Zwischen den infraroten Impulsen aus dem regenerativen Verstärker und den ultravioletten hinter der SHG zeigt sich nur ein geringer Unterschied in der Streubreite. Unter der Annahme einer Normalverteilung der auf den Mittelwert normierten Intensitäten ergeben sich Varianzen von 4% bzw. 6%. Eine deutliche Zunahme auf 13% ist erst hinter dem OPG/OPA zu verzeichnen. Dabei muß bemerkt werden, daß 13% Varianz ein vergleichsweise gutes Resultat darstellt, eine Analyse der in Abb. 24 B gezeigten Daten ergibt eine deutlich größere Varianz von 27%.

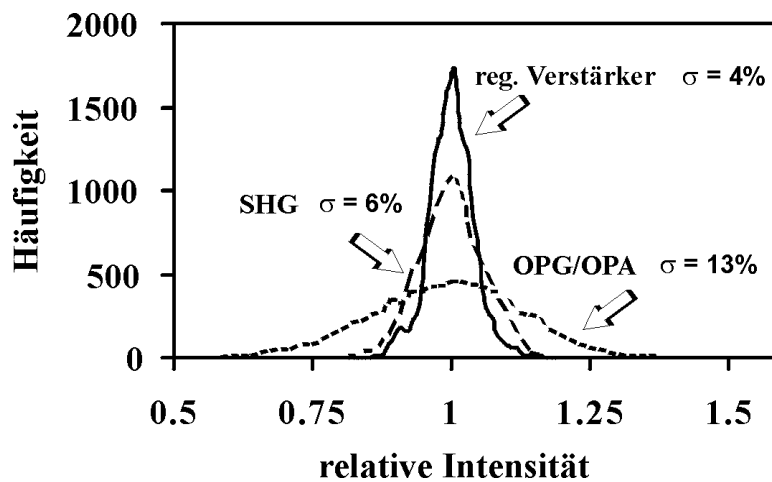


Abb. 25: Häufigkeitsverteilung der auf den Mittelwert normierten Intensität von jeweils 20000 Impulsen am Ausgang des regenerativen Verstärkers, der zweiten Harmonischen Generation und des OPG/OPA mit Angabe der Varianz der entsprechenden Normalverteilung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es sich bei den Intensitäts- und Richtungsschwankungen der OPG/OPA-Ausgangssignale um eine konstruktionsbedingte Schwachstelle der Laseranlage handelt, deren Beseitigung den materiellen und zeitlichen Rahmen dieser Arbeit überschritten hätte. Die Ursachen für die instabile parametrische Umsetzung ist zumindest teilweise bereits im regenerativen Verstärker zu suchen. Aufgrund der enormen Anzahl der einfließenden Faktoren ist eine gezielte Minimierung der Schuß-zu-Schuß-Schwankungen in der vorgegebenen Konfiguration des Lasers nur sehr bedingt möglich. Allgemein läßt sich feststellen, daß die Betriebsparameter der Pumplaser, der Zustand der optischen Elemente sowie die Justage des komplexen Lasersystems die Streuung der Werte stark beeinflussen. Um trotz dieser schwierigen Umstände verwertbare Meßergebnisse zu erzielen, wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

1. Zusätzliche Abdeckung des regenerativen Verstärkers zum Schutz vor Luftströmungen
2. Referenzwerterfassung und Selektion der Meßwerte durch einen Software-Fensterdiskriminator
3. Parallele Führung der Anregungsstrahlen vor der Fokussierung und Realisierung der gegenseitigen räumlichen Überdeckung durch eine einzige Linse
4. Einsatz von großflächigen Photodioden mit rauscharmen integrierten Nachverstärkern als Detektor
5. Entwicklung eines Synchron-Choppers mit einer Auswertung durch Fourieranalyse zur Rauschunterdrückung

Die Anwendung des Synchron-Choppers wird im Abschnitt 3.2.4 näher erläutert.

## 3.2 Optimierung des Meßprozesses

### 3.2.1 Automatisierung

Um die zum Teil recht komplexen Meßprozesse handhaben zu können, wurden sowohl die Abläufe während der eigentlichen Messung der nichtlinearen Effekte als auch erforderliche Hilfsmessungen weitgehend automatisiert. Da die Experimente überwiegend mit Meß- und Steuergeräten durchgeführt wurden, die in der eigenen Arbeitsgruppe bzw. in der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physik der HUB entwickelt und gebaut wurden, bestand ein wesentlicher Teil der zu leistenden experimentellen Arbeit in der Computeranbindung der Hardware. Zeitkritische Routinen wie zum Beispiel das Auslesen des Peak-Detektors und die Fourieranalyse wurden als Assemblermodule mit dem Turbo-Assembler (Borland International) erzeugt und in das selbst entwickelte (Borland-Pascal) Meßprogramm integriert. Damit konnte eine hohe Rechengeschwindigkeit unter optimaler Ausnutzung des mathematischen Koprozessors erreicht werden. Bei der Programmierung wurde besonderer Wert auf eine übersichtliche Bedienbarkeit und eine anschauliche Darstellung der Meßergebnisse gelegt. Über eine Menüführung konnten die verschiedenen Meßabläufe ausgewählt und die experimentellen Bedingungen durch Parameter angepaßt und zur späteren Verwendung gespeichert werden. Zusätzlich integrierte Hilfsroutinen dienten beispielsweise der Justage der Pumpstrahl-Überdeckung, der Impulsdauermessung mittels Autokorrelator sowie der Bestimmung von Intensitätsverteilung und der Korrelation von Referenz- und Meßwerten. In die rechnergestützte Datenerfassung und Steuerungsautomatik waren die im folgenden aufgeführten Komponenten eingebettet:

- 5-Kanal Track&Hold Peak-Detektor zur Meßwernerfassung
- zwei Präzisions-Translationselemente (PI) für die optischen Verzögerungsstrecken
- zwei Translationselemente (Owis) für das Abrastern des Anregungsgebietes in der Ebene der Probe zwecks Überprüfung von Anregungsfläche und Überdeckung
- zwei Filterräder mit jeweils vier Stellungen zur stufenweisen automatischen Anpassung der Signalintensität an den Dynamikbereich der Photodetektoren
- ein variabler Graufilter zur Anpassung der Anregungsintensität
- ein Synchron-Chopper (Eigenbau der Arbeitsgruppe)
- vier Klappen zur Laserstrahl-Unterbrechung
- ein Autokorrelator (Eigenbau der Arbeitsgruppe) zur Bestimmung der Impulsdauer
- ein Digitaloszilloskop (Fluke PM3394A) und ein Drucker

### 3.2.2 Meßwerterfassung nach dem Track&Hold-Prinzip

Die Basis der Meßwerterfassung bildete ein 5-Kanal-Peak-Detektor, der als Eigenentwicklung unserer Arbeitsgruppe und der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physik der HUB entstanden ist. Das rechnergesteuerte, programmierbare Gerät beruht auf dem Track&Hold-Prinzip: ein getriggelter Spezialschaltkreis folgt der Eingangsspannung bis zum Ablauf einer einstellbaren Verzögerung und hält dann den momentanen Spannungswert fest. Dieser wird durch einen 14 Bit-AD-Wandler digitalisiert und kann vom Computer verarbeitet werden.

Bedingt durch die Arbeitsweise des Peak-Detektors war von den benutzten Photodetektoren ein Ausgangssignal zu fordern, dessen Maximum der Intensität des Femtosekunden-Impulses proportional ist. Aufgrund der im Abschnitt 3.1.2.2 erläuterten räumlichen Fluktuationen mußten die Detektoren relativ großflächig sein. Außerdem sollten sie trotz hoher Verstärkung eine sehr gute Linearität und geringes Eigenrauschen aufweisen. Als besonders geeignet erwiesen sich zwei HF-Stromverstärker mit integrierter Silizium-PIN-Photodiode (S-3071, Hamamatsu), die speziell für diesen Zweck von der Firma Femto GmbH (Berlin) angefertigt wurden. Die Empfindlichkeit bei Bestrahlung mit fs-Impulsen betrug 8 bzw. 40 mV/pJ. Das Rauschmaß der Meßapparatur wird bei der fest eingestellten Verstärkung von 2 bzw. 10 kV/A durch den Peak-Detektor bestimmt (siehe Abb. 26).

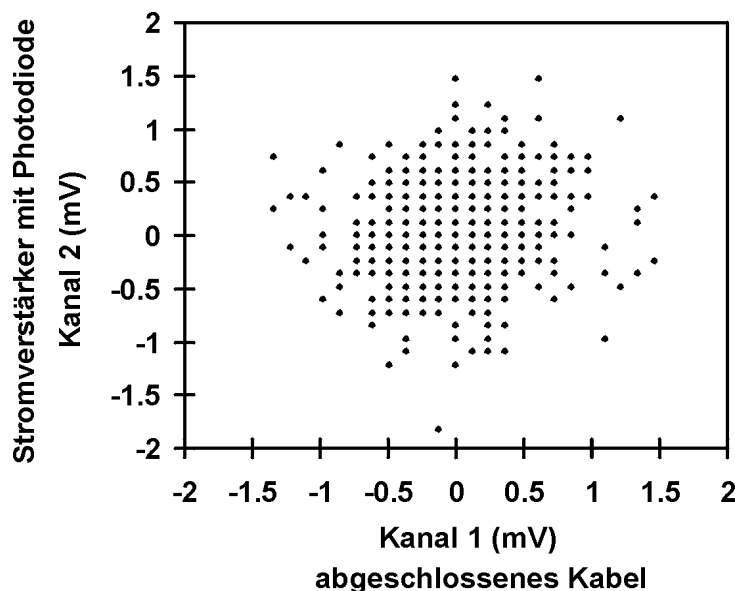


Abb. 26: Rauschsignal des Peak-Detektors bei Anschluß eines mit  $50\Omega$  abgeschlossenen Kabels (Kanal 1) und eines Stromverstärkers mit abgedunkelter Photodiode (Kanal 2). Das Bild wurde aus 1000 Meßwerten erzeugt. Das Rastermaß entspricht der Digitalisierungsgrenze des 14 Bit-AD-Wandlers.



### 3.2.3 Synchron-Chopper

Bei der Messung von Lichtsignalen geringer Intensität stellt die Lichtstreuung eine erhebliche systematische Fehlerquelle dar. In der glasartig eingefrorenen Pufferlösung verursachen zum Beispiel feine Risse eine Streuung. Doch auch die LHC II-Trimere selbst stellen Streupartikel dar. Mit einer Ausdehnung von zirka 8 nm [48] (ohne Berücksichtigung der Mizellen in den solubilisierten Proben) sind sie kleiner als die Lichtwellenlänge und verursachen somit eine Rayleigh-Streuung [30]. Da sich die auftretenden Photonenenergien im Bereich resonanter Übergänge befinden, sind die Streuprozesse besonders effektiv. Eine weitere Quelle nicht nur von Streulicht sondern auch von störenden Mehrfachreflexionen sind die Kryostatenfenster.

Um den Einfluß des Streulichtes berücksichtigen zu können, ist es erforderlich, dessen Anteil am gemessenen Signal zu bestimmen. Bei der homodynen Messung nichtlinearer Effekte, die auf einer Wechselwirkung der Probe mit zwei Laserstrahlen basieren, kann dazu jeweils ein Strahl abgedeckt und so das Streusignal des anderen ermittelt werden. Auch heterodyne Meßmethoden wie das Pump-Test-Experiment erfordern eine zeitweilige Abdeckung einzelner Laserstrahlen, um Intensitätsdifferenzen feststellen zu können. Die einfachste Lösung dieser Aufgabe besteht im Einsatz von Klappen, die den Laserstrahl zeitweilig unterbrechen. Nach der Mittelung über die gewünschte Anzahl von Einzelmessungen können die Klappen für die Vergleichsmessung umgestellt werden. Diese Methode erwies sich in Anbetracht möglicher Fluktuationen auf einer Sekundenzeitskala (siehe Abb. 24 A auf Seite 52) als ungeeignet, da die mittlere Intensität von zwei aufeinanderfolgenden Mittelwert-Messungen sehr verschieden sein kann und somit die Vergleichbarkeit eingeschränkt ist. Eine zweite, aufwendigere Lösung ist der Einsatz eines Choppers. Dieser muß gezielt einzelne Impulse aus den beiden Laserstrahlen ausblenden und somit die in Tab. 2 aufgeführten vier Chopper-Zustände in schneller Folge einstellen können.

Die Forderung, bei einer Taktrate von 1 kHz jeden Meßwert exakt einem definierten Zustand des Choppers zuordnen zu können, stellt hohe technische Anforderungen an das Gerät. Um diesen gerecht zu werden, wurde in unserer Arbeitsgruppe ein geeigneter Synchron-Chopper entwickelt, dessen Drehzahl über eine PLL-Regelung (*phase locked loop*) phasensynchron an den Takt des Lasers gekoppelt war. Die Synchronisation wurde ständig vom Meßrechner überwacht. Mit dieser Technik ergeben sich verschiedene

Möglichkeiten der Datenverarbeitung. Zum einen kann für jeden der vier Chopper-Zustände 0 bis 3 (siehe Tab. 2) der Mittelwert  $M_0 \dots M_3$  berechnet werden. Das nichtlineare Signal (NLS) ergibt sich dann aus der Differenz der Mittelwerte entsprechend Gl. 35.

$$NLS = (M_3 - M_0) - (M_2 - M_0) - (M_1 - M_0) = M_3 - M_2 - M_1 + M_0 \quad \text{Gl. 35}$$

Die eindeutige Zuordnung der Meßwerte zu den einzelnen Chopper-Zuständen ermöglicht außerdem eine alternative Methode der Datenauswertung. Die periodische Unterbrechung der Pumpstrahlen läßt sich auch als Amplitudenmodulation interpretieren. So entstand die Idee, in Anlehnung an das Prinzip eines Lock-in-Verstärkers mit Hilfe der numerischen Fouriertransformation eine Datenfilterung im Frequenzraum vorzunehmen, um so den Einfluß der Laserschwankungen auf die Meßergebnisse zu minimieren. Die Umsetzung dieses Prinzips soll im folgenden kurz erläutert werden.

Tab. 2: Definition der Chopper-Zustände und der zugehörigen Meßgrößen für Zweipuls-Photonenecho- und Pump-Test-Messungen. Der Impuls 1 entspricht dem Testimpuls.

Zustand	Impuls 1	Impuls 2	Meßgröße (2PE)	Meßgröße (PT)
0	gesperrt	gesperrt	Nullpunkt	Nullpunkt
1	frei	gesperrt	Streusignal des Impulses 1	lineare Transmission
2	gesperrt	frei	Streusignal des Impulses 2	Streusignal Pumpimpuls
3	frei	frei	nichtlineares Signal und Streusignale der Impulse 1 und 2	nichtlineare Transmission und Streusignal des Pumpimpulses

Moduliert man die beiden Pumpstrahlen mit den Grundfrequenzen  $f_1$  bzw.  $f_2$ , so ist zu erwarten, daß im nichtlinearen Responsesignal die Summenfrequenz  $f_1 + f_2$  und die Differenzfrequenz  $|f_1 - f_2|$  erscheinen. Bedingt durch den diskreten Charakter der vorhandenen 1 kHz-Impulse sind jedoch nicht alle Grundfrequenzen gleichermaßen geeignet. Prinzipiell sollte die Taktfrequenz des Lasers ein ganzzahliges Vielfaches der jeweiligen Grundfrequenz sein, andernfalls ist die Variationsmöglichkeit der Anzahl der Einzelmessungen pro Mittelwert stark eingeschränkt. Außerdem muß beachtet werden, daß die auszuwertende Summen- bzw. Differenzfrequenz nicht mit Harmonischen der Grundfrequenzen zusammenfällt. Als günstigste Variante erwies sich eine Kombination von 200 und 250 Hz. Die Modulation erfolgte mit dem in Abb. 27 dargestellten Chopper. Ein äußerer Ring von Öffnungen in der Chopperscheibe läßt jeweils drei Impulse passieren

und sperrt die folgenden zwei, was bei einer Taktrate von 1 kHz einer Modulationsfrequenz von 200 Hz entspricht. Der mittlere Ring moduliert mit 250 Hz, indem er abwechselnd zwei Impulse sperrt und zwei freigibt. Ein dritter, innerer Ring wird über eine Lichtschranke abgefragt und dient der Synchronisation von Laser und Chopper. Um jeden einzelnen Meßwert einem konkreten Zustand der Chopperscheibe zuordnen zu können, wird eine Startmarke von einer zweiten Lichtschranke detektiert. Mit diesem Signal ist auch ein Vergleich von Umlaufzeit und Lasertakt durchführbar, was eine permanente Kontrolle der Synchronisation durch den Meßrechner ermöglicht. Bezogen auf einen kompletten Umlauf der dargestellten Scheibe treten die in Tab. 2 definierten vier Chopper-Zustände mit einer Häufigkeit von 20% (Zustand 0 und 1) bzw. 30% (Zustand 2 und 3) auf. Insgesamt werden 45% aller Impulse gesperrt, was den zusätzlichen Vorteil einer Verringerung der Probenbelastung mit sich bringt.

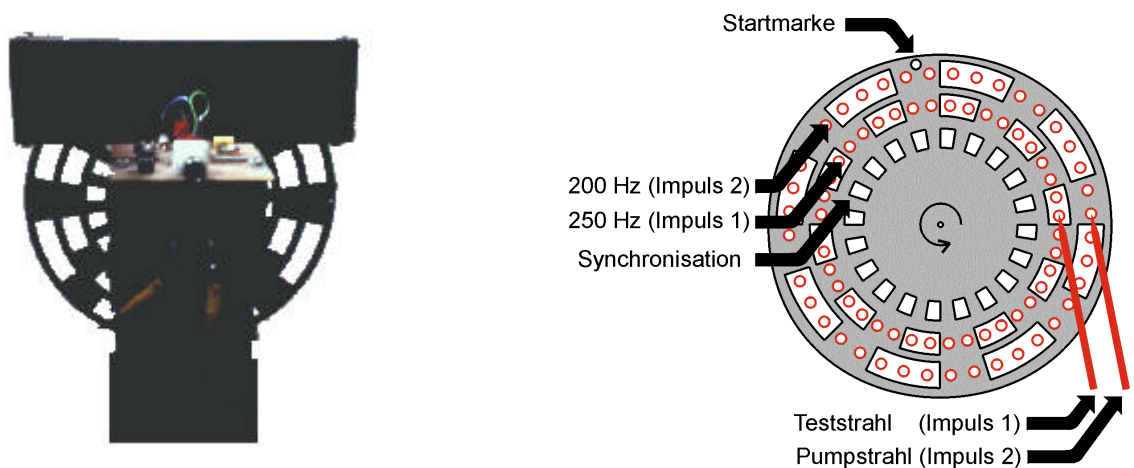


Abb. 27: Synchron-Chopper und Skizze der verwendeten Chopperscheibe. Die roten Kreise markieren die Positionen der jeweils 40 Laserimpulse während eines Umlaufs.

### 3.2.4 Rauschunterdrückung durch Fourieranalyse

Mit Hilfe der Chopperscheibe wird ein Auswertungsverfahren ermöglicht, das auf der Fourieranalyse basiert und somit eine alternative Behandlung der auftretenden Störgrößen ermöglicht. Im folgenden wird das Meßprinzip anhand rauschfreier, idealisierter Meßdaten verdeutlicht. Mit 1000 aufeinanderfolgenden Einzelmessungen soll die Intensität des Photonenechos integral gemessen werden. Dabei gelangt zwangsläufig Streulicht der Anregungsimpulse auf den Detektor. Bei Einsatz des Synchron-Choppers wird das Photonenecho nur dann erzeugt, wenn beide Strahlen passieren können (Chopper-Zustand 3). Sind beide Strahlen blockiert, ist die Intensität praktisch Null. Es wird lediglich das Restlicht der Umgebung detektiert, das durch eine Abdeckung minimiert werden kann.

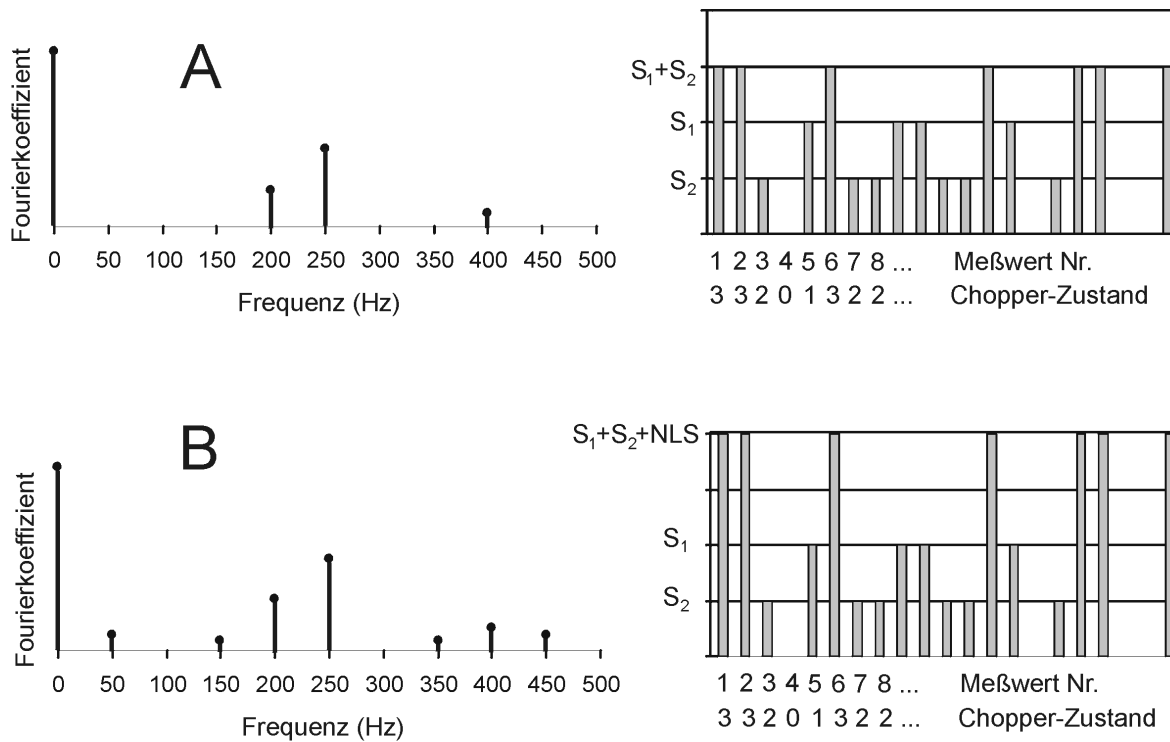


Abb. 28: Spektren und Intensitätsmuster für eine idealisierte rauschfreie Meßreihe A) ohne und B) mit nichtlinearem Anteil unter Verwendung der in Abb. 27 dargestellten Chopperscheibe bei einer Lasertaktrate von 1 kHz.

Ist ausschließlich der Strahl 1 freigegeben, mißt man ein Streusignal der Intensität  $S_1$ , der Strahl 2 liefert das Streusignal  $S_2$  (Abb. 28 A, rechts). Sind beide Strahlen offen, so mißt man im Falle eines fehlenden nichtlinearen Anteils lediglich die Summe der einzelnen Streuanteile  $S_1 + S_2$ . Das Fourierspektrum des durch die Chopperscheibe bestimmten Musters (Abb. 28 A, links) enthält in diesem Fall zwischen 0 und 500 Hz lediglich vier von Null verschiedene Koeffizienten: bei 0, 200, 250 und 400 Hz. Das entspricht einem Gleichlichtanteil, den beiden Grundfrequenzen und der zweiten Harmonischen von 200 Hz. Wird durch die Wechselwirkung beider Strahlen mit der Probe jedoch ein nichtlineares Signal (NLS) erzeugt, so weicht der Meßwert für den Chopper-Zustand 3 von der Summe  $S_1 + S_2$  ab und man mißt die Intensität  $S_1 + S_2 + \text{NLS}$ . Das Intensitätsmuster und das dazugehörige Spektrum sind in Abb. 28 B dargestellt. Bei 50, 150, 350 und 450 Hz erscheinen neue Komponenten. Da das Fourierintegral ein linearer Operator ist, sind die Beträge der neuen Fourierkoeffizienten bei 50 Hz (Differenzfrequenz) und 450 Hz (Summenfrequenz) proportional zu dem zusätzlichen nichtlinearen Anteil NLS. Somit lassen sie sich als alternative Meßgrößen verwenden. Die Phasenlage aller Komponenten wird ausschließlich durch das Muster der Chopperscheibe, die Position der Startmarkierung und das Vorzeichen des nichtlinearen Anteils bestimmt.

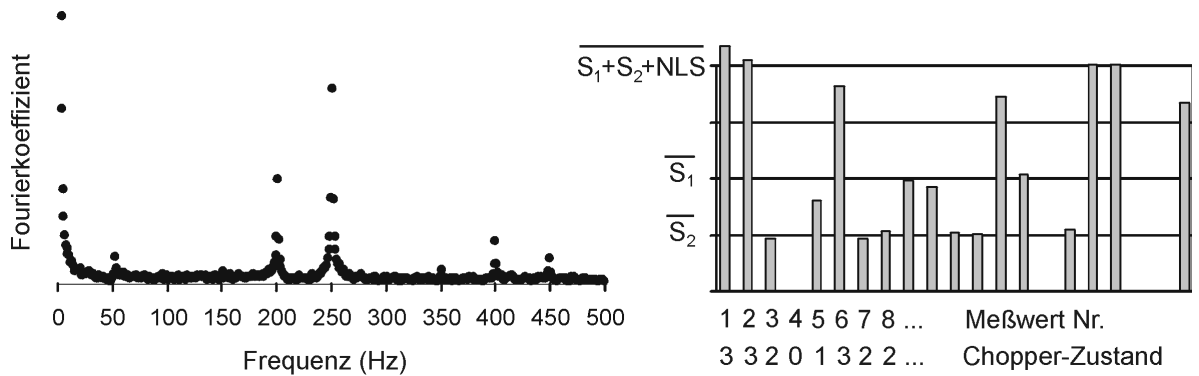


Abb. 29: Spektrum und Intensitätsmuster für eine reale Meßreihe mit nichtlinearem Anteil unter Einbeziehung der Schuß-zu-Schuß-Schwankungen und einer langsamen Änderung der mittleren Intensität.

Die Verhältnisse unter realistischen Bedingungen sind in Abb. 29 dargestellt. Während sich die Schuß-zu-Schuß-Schwankungen des Lasers als weißes Rauschen im Frequenzspektrum äußern, bewirken die langsamen Schwankungen ein Anwachsen niederfrequenter Anteile sowie eine Verbreiterung der „Spektrallinien“. Diese Phänomene verdeutlichen, daß die vorgestellte Fourier-Methode auch Nachteile besitzt. Zum einen existiert hier ebenfalls ein Rauschuntergrund, der abgezogen werden muß. Dieser ist allerdings insbesondere bei 450 Hz relativ gering. Zum anderen erschwert eine mögliche Verbreiterung der Linien die Auswertung. Nachteilig ist außerdem, daß die Fourieranalyse die erforderliche Rechenzeit verlängert. Um diese möglichst gering zu halten, wurden die entsprechenden Teile des Meßprogramms als Assemblerroutrinen realisiert. Um einen störenden Einfluß der Netzfrequenz von 50 Hz auszuschließen, wurde die Taktrate des Lasers geringfügig auf 1027 Hz erhöht.

Prinzipiell spiegeln sich die störenden Effekte also auch nach der Transformation im Signal wider, es bestehen jedoch unterschiedliche Möglichkeiten der Datenfilterung. Bei hinreichender Signalstärke bzw. geringen Laserschwankungen liefern beide Verfahren notwendigerweise identische Ergebnisse. Unterschiede können jedoch im Signal-Rausch-Verhältnis bei kleinen nichtlinearen Signalen auftreten. Ob die vorgestellte Fourier-Methode vorteilhafter ist oder ob die einfache Subtraktion der Mittelwerte entsprechend der Gl. 35 das bessere Ergebnis liefert, hängt von der speziellen Charakteristik der Fluktuationen ab. Art und Umfang der Datensicherung ermöglichten die Anwendung beider Methoden in der Auswertung. Es muß erwähnt werden, daß die vorgestellte Fourier-Methode für Pump-Test-Messungen weniger geeignet ist. Dort kann das nichtlineare Signal aufgrund von Zusatzabsorption ein negatives Vorzeichen erhalten (siehe Gl. 35), was sich durch einen Sprung der Phasenlage der Fourierkoeffizienten bemerkbar macht.

Bei schwachen Signalen wird die Phasenlage jedoch durch das Rauschen empfindlich gestört, so daß eine Bestimmung des Vorzeichens erschwert wird.

### ***3.2.5 Streulichtminimierung***

Trotz aller Korrekturmaßnahmen erhöht ein größeres Streusignal den Rauschpegel der Messungen, was zu einer Verringerung des nutzbaren Dynamikbereiches führt. Daher ist eine Minimierung des Streusignals von entscheidender Bedeutung für die Qualität der experimentellen Ergebnisse. Um die Streuung möglichst gering zu halten, mußte bei allen optischen Oberflächen, hauptsächlich jedoch bei den Küvetten und den Kryostatfenstern, auf besondere Reinheit geachtet werden. Bei dem für Tieftemperaturmessungen benutzten Helium-Durchflußkryostaten (Oxford Instruments) wurden jeweils die mittleren der drei Fenster entfernt und durch Aluminiumlochblenden ersetzt. Den größten Anteil an der Streuung verursachten jedoch die Proben selbst. Um diesen Streuanteil der LHC II Präparationen möglichst gering zu halten, war nach dem Einfrieren der Probe eine möglichst glasartige Konsistenz ohne Risse erforderlich. Zu diesem Zweck enthielt der Puffer 70% Glycerol (siehe Abschnitt 4.1.5, Seite 73). Um möglichst wenig mechanische Spannungen während des Abkühlens zu erhalten, wurden die teilbaren Küvetten mit 1 mm optischer Weglänge nach der gründlichen Reinigung mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan benetzt und anschließend ausgeheizt. Somit erhielt die Glasoberfläche hydrophobe Eigenschaften, was sich positiv auf die optische Qualität der Probe nach dem Einfrieren auswirkte.



## 4 Degeneriertes Zweipuls-Photonenecho am LHC II

Dieses Kapitel konzentriert sich auf den Kern der vorliegenden Arbeit, das degenerative Zweipuls-Photonenecho am LHC II. Nach der Darstellung der experimentellen Methoden, die zur Charakterisierung des Echosignals benutzt wurden, werden die Ergebnisse der umfangreichen Photonenecho-Experimente vorgestellt. Die Auswertung der Daten erfolgte anhand eines Modells, das die beobachteten Abklingzeiten als Überlagerung mehrerer unabhängiger Relaxationsprozesse interpretiert. Die Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit der ermittelten totalen Phasenrelaxationszeiten wird unter Einbeziehung aktueller Literaturdaten diskutiert.

### 4.1 Material und Methoden

#### 4.1.1 Der Meßaufbau

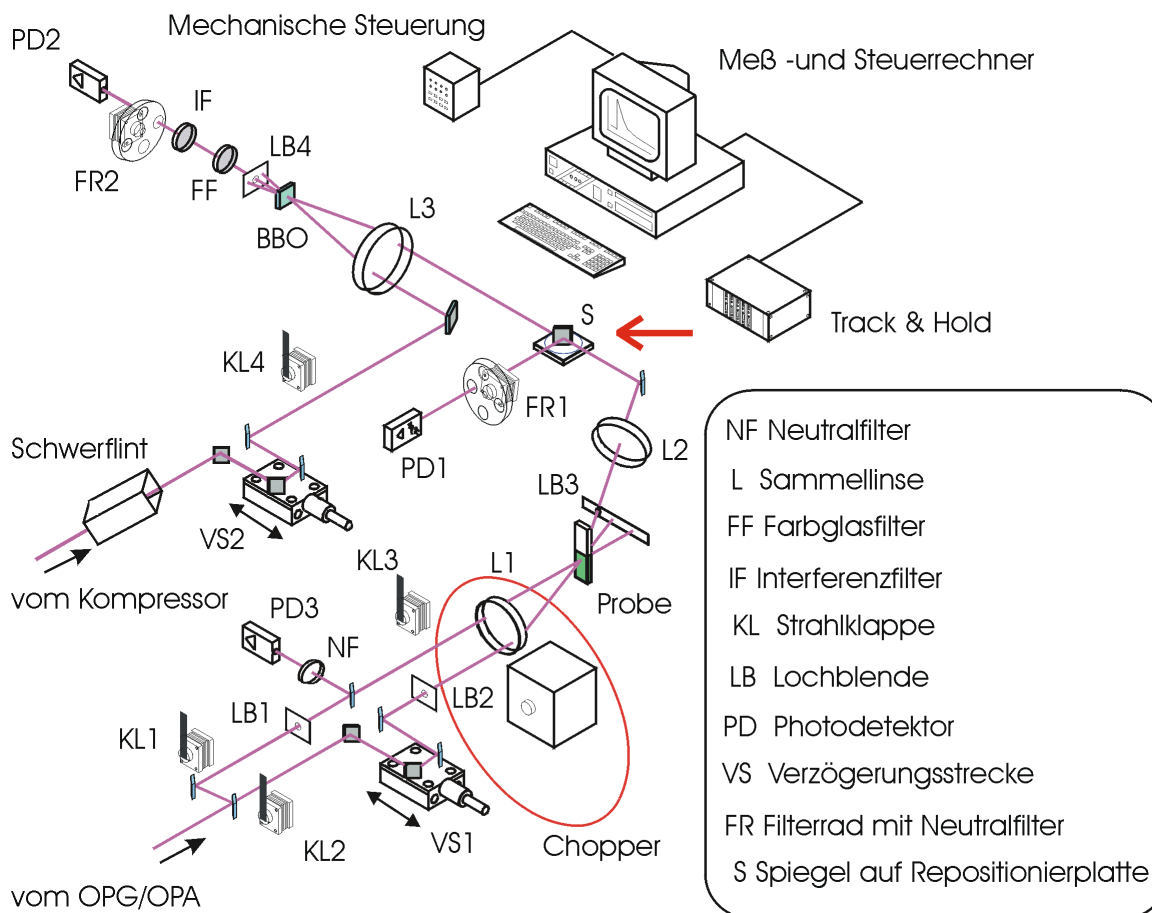


Abb. 30: Meßaufbau für das degenerative Zweipuls-Photonenecho. Durch Entfernen des auf eine Repositionierplatte montierten Spiegels S (roter Pfeil) kann von der integralen auf die zeitaufauflösende Meßmethode gewechselt werden.



Zur Messung des degenerierten Zweipuls-Photonenechos diente der in Abb. 30 dargestellte Versuchsaufbau. Der vom OPG/OPA kommende Laserstrahl wurde durch einen Strahlteiler in zwei Anregungsstrahlen aufgetrennt. Von dem ersten Teilstrahl wurde ein Referenzsignal ausgekoppelt und dem Photodetektor PD3 zugeführt. Der zweite Teilstrahl durchlief die Verzögerungsstrecke VS1, die rechnergestützt über den Präzisionslinearversteller angesteuert werden konnte. Die minimale Schrittweite lag unter einer Femtosekunde. Beide Anregungsstrahlen wurden vom Chopper moduliert (vergleiche Abschnitt 3.2.3, Seite 57) und gelangten als Parallelstrahlen auf die Linse L1, einen Achromaten. Der Achromat sorgte sowohl für die Fokussierung der einzelnen Strahlen als auch für die gegenseitige Überdeckung in der Probenebene. Diese Geometrie besitzt zwar den Nachteil, daß die Lage des Überlappungsgebietes bezüglich der Strahltille festgelegt ist, jedoch überwiegt der Vorteil einer relativen Unempfindlichkeit der Strahlüberdeckung gegenüber den räumlichen Fluktuationen der Laserimpulse. Um die angeregte Fläche auf der Probe ausmessen zu können, wurde hinter einer Lochblende mit 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser eine Photodiode angebracht und auf einen Schrittmotor betriebenen xy-Meßtisch (Owis) montiert. Durch Scannen der Probenebene gelang es einerseits, das Intensitätsprofil des Anregungsfleckes und somit die Energieflußdichte genau zu bestimmen, andererseits ermöglichte diese Vorrichtung auch eine effiziente Überprüfung und Korrektur der Strahlüberdeckung. Die Halbwertsbreiten der Intensitätsprofile hingen in gewissen Grenzen von der Justage des OPG/OPA ab und bewegten sich bei der verwendeten Linse mit 200 mm Brennweite zwischen 200 und 350  $\mu\text{m}$ .

Für Tieftemperaturmessungen bis 5 K konnte die jeweilige Probe in einem Helium-Durchflußkryostaten (Oxford Instruments) platziert werden. Hinter der Probe selektierte eine Lochblende das in Richtung  $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  gebeugte Photonenechosignal. Die beiden intensiven Anregungsstrahlen mußten möglichst vollständig blockiert werden, um das Streulicht gering zu halten. Eine weitere Linse L2 hob die starke Divergenz des selektierten Signalstrahls wieder auf. Im folgenden Verlauf standen prinzipiell zwei Meßmethoden zur Verfügung. Durch Einfügen oder Entfernen des Spiegels S, der auf eine Repositionierplatte montiert war (roter Pfeil in Abb. 30), konnte ohne zusätzliche Umbauten zwischen der integralen und der zeitauflösenden Meßmethode gewechselt werden.

### 4.1.2 Direkte integrale Meßmethode

Es existieren verschiedene Möglichkeiten, das Photonenechosignal zu erfassen. Bei der direkten integralen Meßmethode wird zeitlich über die Intensität des Echosignals integriert, so daß sich eine Aussage über die Gesamtenergie treffen läßt. Dieses ist das am einfachsten zu realisierende Verfahren. Durch den Spiegel S wird das Signal direkt dem Photodetektor mit Nachverstärkung PD1 zugeführt, der die Integration vornimmt (siehe dazu auch Abschnitt 3.2.1). Um den Dynamikbereich der Meßapparatur zu erweitern, kann die Signalintensität durch verschiedene abgestufte Neutralfilter im Filterrad FR1 automatisch an den optimalen Arbeitsbereich des Detektors angepaßt werden.

Wie bereits im Abschnitt 3.2.4 ab Seite 59 dargelegt wurde, besteht die Möglichkeit, als Meßgröße sowohl die Fourierkomponenten bei 50 und 450 Hz als auch die Differenzen der einzelnen Chopper-Zustände zu verwenden. In der Abb. 31 ist ein Beispiel für eine direkte integrale Zweipuls-Photonenechomessung am LHC II dargestellt.

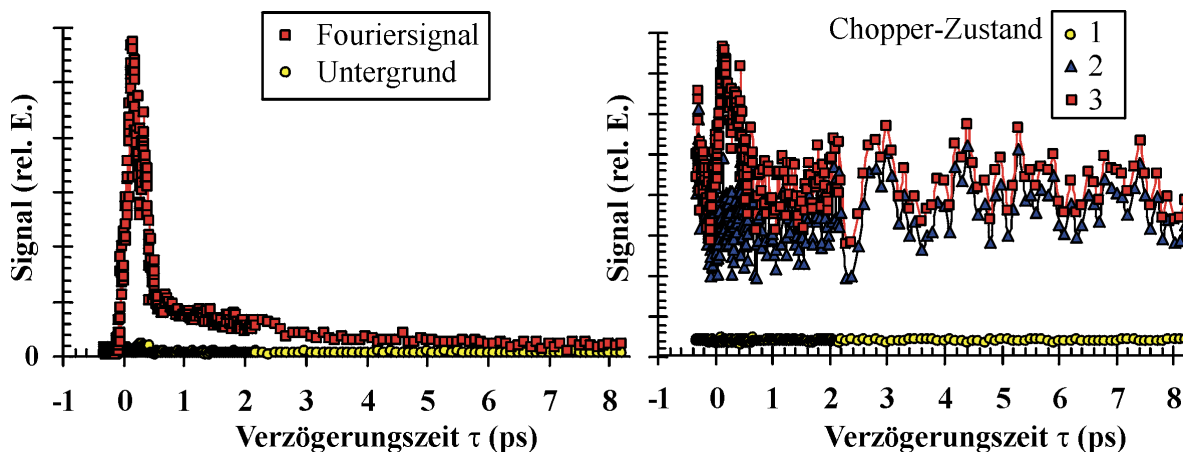


Abb. 31: Signalauswertung einer direkten integralen Zweipuls-Photonenechomessung am LHC II.

Links: Summe der Fourierkomponenten bei 50 und 450 Hz bei 1000 Einzelmessungen pro Verzögerungswert. Rechts: dazugehörige Mittelwerte bei verschiedenen Chopper-Zuständen. Zur Definition der Chopper-Zustände siehe Tab. 2 auf Seite 58. Vor der Mittelwertbildung wurde jeder einzelne Meßwert durch den Referenzwert dividiert.

Man erkennt im linken Bild, daß der Rauschuntergrund des Fouriersignals verhältnismäßig klein ist und das Photonenechosignal deutlich hervortritt. Die zugehörigen Mittelwerte der einzelnen Chopper-Zustände im rechten Bild zeigen hingegen aufgrund der Laserfluktuationen erhebliche Schwankungen, und das, obwohl jeder einzelne Meßwert zuvor durch den Referenzwert dividiert wurde, um Intensitätsschwankungen des Lasers auszugleichen. Das Photonenechosignal wird vom starken Streulicht des zweiten Pumpimpulses überlagert (blaue Dreiecke). Der räumlich weiter von der Lochblende LB3 entfernte erste Pumpimpuls (gelbe Kreise) hat weniger Einfluß auf das Signal.

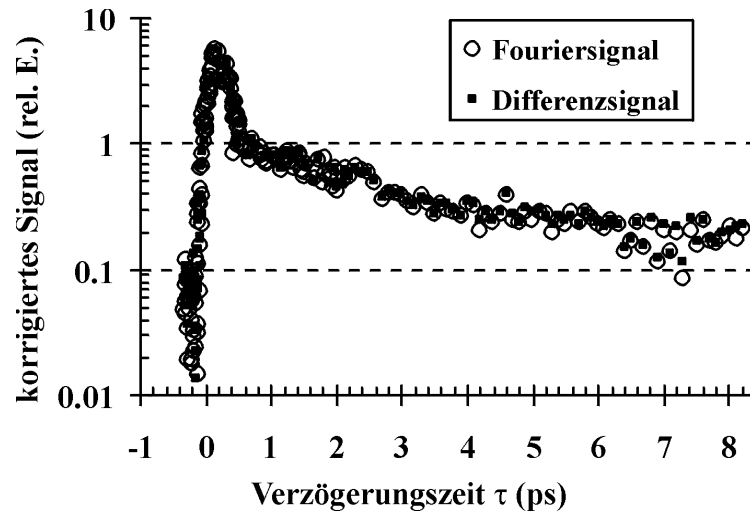


Abb. 32: Halblogarithmische Darstellung des korrigierten Zweipuls-Photonenechosignals aus Abb. 31. Die Auswertung erfolgte mit der Fourier-Methode (offene Kreise) sowie durch Differenzbildung aus den Mittelwerten der Chopper-Zustände nach Gl. 35 (gefüllte Quadrate).

Für die dargestellte Messung erhält man trotz der Fluktuationen der Mittelwerte mit der Auswertung nach Gl. 35 (Seite 58) nahezu identische Ergebnisse wie mit der Fourier-Methode (Abb. 32). Diese Übereinstimmung ist für hinreichend große Signale stets gegeben, bei kleiner Signalstärke erwies sich oftmals die Fourier-Methode als weniger störanfällig gegenüber den Laserfluktuationen.

Aufgrund der direkten Messung des Photonenechosignals zeichnet sich die integrale Methode durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Sie hat jedoch den Nachteil, daß die Information über den zeitlichen Signalverlauf verloren geht. Somit lassen sich nichtlineare Effekte, die das unvermeidbare Streulicht beeinflussen, nicht von dem zu messenden Photonenecho trennen. So ist es beispielsweise möglich, daß das starke Streulicht des zweiten Anregungsimpulses (siehe Abb. 31 rechts) durch eine transiente Absorptionsänderung aufgrund des führenden Impulses beeinflusst wird. Dadurch wird die Intensität des gesamten Streulichtes eine Funktion des zeitlichen Abstandes zwischen beiden Anregungsimpulsen und kann nicht mehr durch eine einfache Streulichtkorrektur entsprechend der Gleichung Gl. 35 eliminiert werden. Bei einer integralen Messung läßt sich ein solcher Effekt auch mit der Fourier-Methode nicht von einem Photonenecho unterscheiden. Dieses essentielle Problem führte zu einer Erweiterung des Meßaufbaus, mit der das Photonenecho anhand seines charakteristischen Zeitverlaufs zweifelsfrei identifizieren werden konnte.

### 4.1.3 Zeitauflösende Meßmethode

#### 4.1.3.1 Meßprinzip

Da das Photonenecho und die durch Streulicht hervorgerufenen Effekte zu verschiedenen Zeiten auftreten, kann man sie leicht unterscheiden, wenn der Verlauf des gesamten Signals zeitlich aufgelöst wird. Mit Ausnahme der Streak-Kamera sind elektronische Meßmethoden in diesem Fall jedoch ungeeignet, um den Zeitverlauf zu bestimmen, da die untersuchten Impulse in der Regel einen Abstand von wenigen ps haben und herkömmliche Photodetektoren zu träge sind, um diesem Signal folgen zu können. Informationen über den Zeitverlauf lassen sich jedoch auf optischem Wege durch die Summenfrequenzmischung aus dem Signal und einem kurzen verzögerbaren Torimpuls erhalten. Diese in Abb. 33 skizzierte Technik ist als Aufwärtskonvertierung (*upconversion*) bekannt. Die Intensität des Summensignals als Funktion der Torimpulsverzögerung entspricht der Kreuzkorrelation aus Signal- und Torimpuls. Die Dauer des Torimpulses bestimmt somit die zeitliche Auflösung dieses Meßverfahrens.

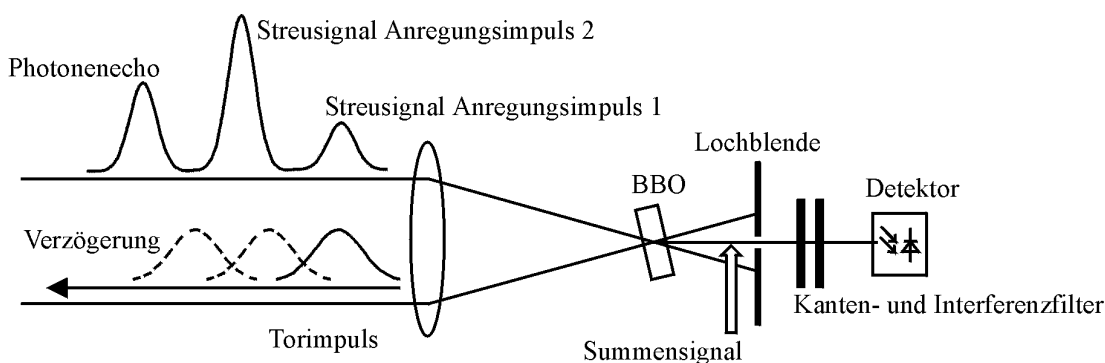


Abb. 33: Prinzip der zeitauflösenden Messung durch Aufwärtskonvertierung (*upconversion*). Die dargestellten Impulsformen und das Verhältnis der Impulsbreiten entsprechen in etwa den tatsächlichen experimentellen Bedingungen beim Zweipuls-Photonenecho am LHC II.

Für die praktische Umsetzung dieses Meßprinzips wurden Signal- und Torstrahl durch eine Sammellinse in dem nichtlinearen Kristall (BBO) so fokussiert, daß sie sich räumlich überdeckten (siehe Abb. 30, Seite 64). Durch Drehung des Kristalls wurde die Phasen Anpassung für das erzeugte Summensignal sichergestellt. Der Torimpuls konnte mit einer Verzögerungsstrecke auf einem Präzisionslinearverstärker (M-150, Physik Instrumente GmbH) in Schrittweiten von weniger als einer Femtosekunde verschoben werden. Mit einer Lochblende und einer Kombination aus Farbglass-Kantenfilter und Interferenzfilter wurde das Summensignal sowohl räumlich als auch spektral selektiert, so daß es mit dem Photodetektor untergrundfrei gemessen werden konnte.

#### **4.1.3.2 Erzeugung des Torimpulses**

Eine Schwierigkeit bestand in der Bereitstellung von hinreichend kurzen Torimpulsen geeigneter Wellenlänge. Um den Signalverlauf tatsächlich zeitlich auflösen zu können, bräuchte man einen Torimpuls, der deutlich kürzer als das zu untersuchende Signal ist. Es bestand aber lediglich das Ziel, die zeitliche Position des Signals bezüglich der Anregungsimpulse zu bestimmen und nicht die exakte Signalform. Daher genügten Impulsbreiten, die vergleichbar waren mit denen der Anregungsimpulse. Die OPG/OPA-Ausgangssignale waren für diesen Zweck jedoch nicht nutzbar, da in diesem Fall die Wellenlänge des zu selektierenden Summensignals identisch ist mit der zweiten Harmonischen des intensiven Torstrahls. Das ist besonders störend, da das Streulicht des verdoppelten Torstrahls ebenfalls bevorzugt in Richtung der optimalen Phasenanpassung auftritt und somit ein großer Teil davon weder räumlich noch spektral von dem zu selektierenden Summensignal getrennt werden kann. Das führt zu einem geringeren Signal-Rausch-Verhältnis und somit zu einem Verlust an Empfindlichkeit. Eine Verwendung der Idlerwelle des OPG/OPA (zirka 900-1200 nm) wäre prinzipiell möglich, wurde aber aufgrund der schwierigen Justage der unsichtbaren infraroten Strahlen verworfen.

Eine Nachnutzung der OPA-Pumpimpulse (400 nm) nach der zweiten parametrischen Verstärkerstufe schied ebenfalls aus. Sie wären zwar hinreichend kurz, das resultierende Summensignal läge jedoch bei 250 nm. Für diesen Spektralbereich wären spezielle UV-taugliche Optiken und Detektoren erforderlich. Eine günstigere Variante wäre die Benutzung der Impulse bei 800 nm am Kompressor-Ausgang. Wie jedoch im Abschnitt 3.1.1.2 auf Seite 46 dargelegt wurde, mußte deren Chirp für eine optimale Arbeitsweise des OPG/OPA überkompensiert werden, so daß die Impulsdauer an dieser Stelle 600 bis 800 fs betrug. Eine Verkürzung ließe sich mit einem zusätzlichen Stretcher erreichen, der Aufbau wäre allerdings relativ aufwendig. Eine einfachere Möglichkeit bot sich mit der Ausnutzung der relativ großen Gruppenlaufzeitdispersion in Schwerflint. Mit einem Schwerflintblock von 6 cm optischer Weglänge konnte eine Verringerung der Impulsdauern auf unter 400 fs erreicht werden. Eine deutlichere Verkürzung ist mit dieser Methode jedoch nicht erreichbar, da die Gruppenlaufzeitdispersion im Schwerflint Terme höherer Ordnung aufweist, die eine exakte Kompensation des durch Stretcher und Kompressor erzeugten Chirps verhindern. Eine Feinkorrektur des Chirps ist somit nicht möglich. Für das Erreichen des angestrebten Ziels war das Ergebnis jedoch akzeptabel.

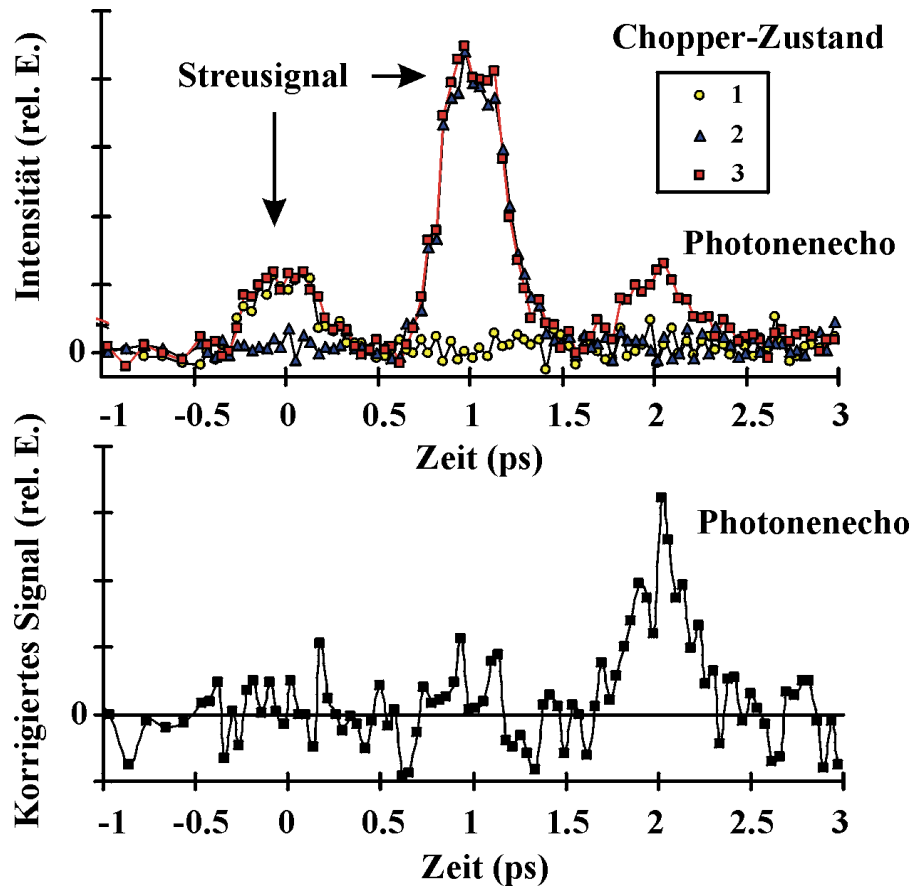


Abb. 34: Meßwerte für die verschiedenen Chopper-Zustände einer zeitauflösenden Zweipuls-Photonenecho-messung am LHC II (oben) und korrigiertes Photonenechosignal (unten) bei einer festen Verzögerung von  $\tau = 1$  ps. Zur Definition der Chopper-Zustände siehe Tab. 2 auf Seite 58.

Die Abb. 34 zeigt eine zeitauflösende Messung des Zweipuls-Photonenechos am LHC II. In dem dargestellten Beispiel beträgt der Abstand  $\tau$  zwischen den beiden Anregungsimpulsen konstant 1 ps. Im oberen Teil der Abbildung ist das jeweilige Mittel der Meßwerte bei den verschiedenen Chopper-Zuständen dargestellt. Man erkennt bei  $t = 0$  ps und  $t = \tau \equiv 1$  ps deutlich das Streusignal der beiden Pumpimpulse. Das Photonenecho kann eindeutig bei  $t = 2\tau \equiv 2$  ps identifiziert werden. Der Betrag der Streusignale erweist sich in diesem Beispiel als unabhängig davon, ob ein oder zwei Pumpimpulse existieren. Anderenfalls wären die Kurven der Chopper-Zustände 1 und 3 bzw. 2 und 3 bei  $t = 0$  bzw. 1 ps nicht deckungsgleich. Im Falle nichtlinearer Streulichteffekte würden sich in diesen Bereichen nach der Subtraktion der Streuanteile neben dem Photonenechosignal weitere Maxima zeigen (unteres Bild). Der im vorangehenden Abschnitt 4.1.2 erwähnte nichtlineare Streulichteffekt tritt in diesem Beispiel also nicht auf. Es zeigte sich, daß die Voraussetzungen dafür eine gute Justage der Lochblende LB3 (Abb. 30 auf Seite 64) und die optimale Einschränkung des vom Detektor erfaßten Raumwinkels waren.

#### 4.1.3.3 Bestimmung der Torimpulsdauer

Da die gemessenen Streusignale in Abb. 34 der Kreuzkorrelation von Torimpuls und Pumpimpuls entsprechen, kann man sie bei bekannter Pumpimpulsdauer zur Bestimmung der Torimpulsbreite benutzen. Durch eine unabhängige Autokorrelationsmessung wurde für den Pumpimpuls eine Halbwertsbreite von  $\tau_{\text{pump}}=173$  fs ermittelt (Abb. 35). Verwendet man diesen Wert als feste Vorgabe bei der Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion zweier Gaußimpulse, erhält man durch Variation der Parameter des zweiten Impulses die Torimpulsbreite. Für das Beispiel in Abb. 35 ergibt sich die beste Anpassung an das gemessene Streusignal bei einer Breite des Torimpulses von 340 fs. Dieses auf den ersten Blick umständliche Vorgehen war effektiv, da der vorhandene Autokorrelator ohnehin für die Messung des Pumpimpulses eingerichtet war und somit die Torimpulsbreite ohne zusätzliche Justagearbeiten zugänglich wurde.

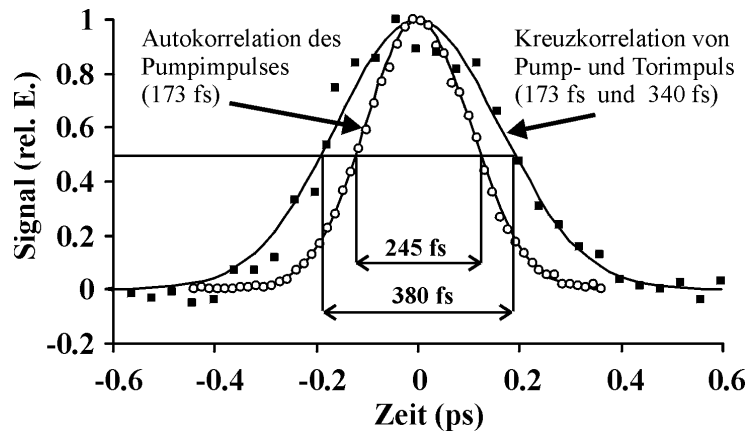


Abb. 35: Bestimmung der Halbwertsbreite des Torimpulses für die Aufwärtskonvertierung durch Kreuzkorrelation mit dem Streulicht des Pumpimpulses. Unter der Annahme von Gaußprofilen ergibt sich aus den Breiten der Kreuzkorrelation (380 fs) und des Pumpimpulses ( $245 \text{ fs}/\sqrt{2}=173 \text{ fs}$ ) eine Torimpulsbreite von 340 fs.

#### 4.1.4 Untergrundfreie integrale Meßmethode

Die Technik der Aufwärtskonvertierung ermöglicht ein integrales Meßverfahren, mit dem der störende Einfluß von Streulicht ausgeschlossen werden kann. Dazu wurde die Bewegung der beiden in das Experiment einbezogenen Linearverstärker gekoppelt, so daß die Torimpulsverzögerung stets den doppelten Betrag der Anregungsimpulsverzögerung  $\tau$  aufwies. Unter der Bedingung, daß die Nullpunkte beider Zeitachsen aufeinander abgestimmt sind, mißt man auf diese Weise stets die Intensität zur Zeit  $2\tau$ , der Position des Photonenechos. Da der Torimpuls etwas breiter ist als das zu messenden Echosignal, erhält man somit ein Maß für das integrierte Photonenecho.

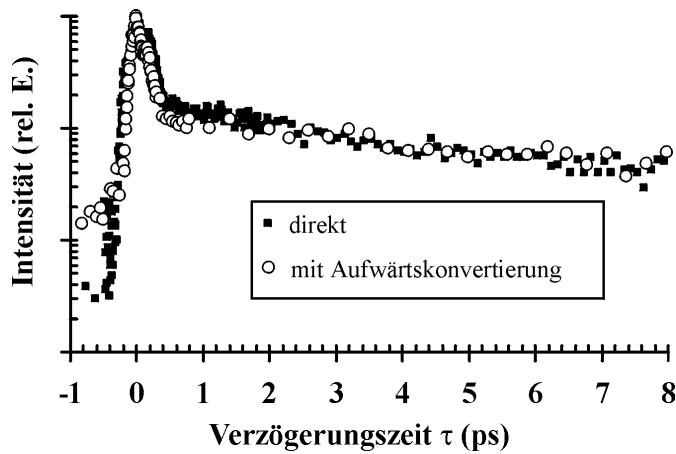


Abb. 36: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Photonenechosignals (LHC II, 5K, 680 nm), aufgenommen mit der direkten integralen Meßmethode ( $I_p=3.0 \times 10^{16}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$   $\text{Impuls}^{-1}$ ) und der streusignalfreien Methode unter Benutzung der Aufwärtskonvertierung ( $I_p=1.5 \times 10^{16}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$   $\text{Impuls}^{-1}$ )

Der Meßwert entspricht der Intensität des Photonenechos ohne störende Streusignale. Deren Einfluß läßt sich zwar nicht völlig vermeiden, er beschränkt sich jedoch auf den kurzen Bereich, in dem sich Streusignal und Torimpuls zeitlich überlappen. Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist neben dem richtigen Abgleich der Nullpunkte der Verzögerungsstrecken auch deren Gleichlauf. Es darf weder Abweichungen von dem Faktor 2 zwischen den Verzögerungswerten geben noch darf sich die Überdeckung von Signal- und Torstrahl auf dem nichtlinearen Kristall bei der Verschiebung ändern. Um alle erforderlichen Bedingungen einzuhalten, waren eine exakte Justage und eine Reihe von qualitätssichernden Messungen erforderlich. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Methode mit einer direkten integralen Messung in Abb. 36 zeigt, daß beide Verfahren dieselben Resultate liefern. Geringfügige Unterschiede in der Abklingzeit können auf eine geänderte Pumpintensität zurückgeführt werden. Am Signalverlauf in Richtung negativer Verzögerungszeiten ist auffällig, daß sich beide Methoden in ihrer Empfindlichkeit deutlich unterscheiden. Der Rauschpegel der direkten integralen Messung ist um etwa eine Größenordnung niedriger, was einen entscheidenden Vorteil für die Messung der kleinen Echointensitäten bei großen Verzögerungszeiten darstellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß nur eine Kombination der vorgestellten Meßmethoden ein optimales Ergebnis liefert. Während mit der Aufwärtskonvertierung störende Streulichte effekte ausgeschlossen werden können, besitzt nur die direkte integrale Messung die Empfindlichkeit, um auch lange Abklingkomponenten sicher bestimmen zu können. Die Übereinstimmung der Resultate beider integraler Methoden stellt sicher, daß es sich bei dem gemessenen Signal tatsächlich um ein Photonenecho handelt.



#### 4.1.5 LHC II-Präparation

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen am LHC II waren nur möglich durch die Zusammenarbeit mit Dr. K.-D. Irrgang und den anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. Renger vom Max-Volmer-Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Berlin. Aufgrund ihrer Erfahrung bei der Präparation von Pigment-Protein-Komplexen, die zu mehreren Veröffentlichungen führte, konnten wir großes Vertrauen in die von ihnen bereitgestellten LHC II-Präparate setzen. Die Probenqualität wurde am Max-Volmer-Institut durch eine Reihe von biochemischen und optischen Verfahren überwacht. Die Präparate wurden bei  $-77^{\circ}\text{C}$  gelagert und kamen nach einmaligem Auftauen ohne zusätzliche Veränderungen zum Einsatz.

Die Präparation von PS II-Membranfragmenten erfolgte aus Spinatblättern nach der Methode von Berthold et al. [9], mit Modifikationen entsprechend Völker et al. [92]. Die LHC II-Trimere wurde durch Solubilisation in Anwesenheit von  $\beta$ -Dodecylmaltosid ( $\beta$ -DM) und anschließendem Zentrifugieren isoliert. Das Verfahren ist in Ref. [39] detailliert dargelegt. Die Bestimmung der Pigmentkonzentration nach der Methode von Porra et al. [66] ergab ein Chl a/Chl b Verhältnis von  $1.29 \pm 0.05$ . Die Probe wurde in einem Puffer gelöst, der neben 20% Saccharose auch 30 mM MES-NaOH (pH 6.5), 15 mM NaCl und 5 mM  $\text{MgCl}_2$  enthielt. Um für die Tieftemperaturmessungen eine gute glasartige optische Probenqualität zu gewährleisten, war eine Zugabe von 70% Glycerol erforderlich. Außerdem wurde 0.025%  $\beta$ -DM zugesetzt, um eine unerwünschte Aggregation des LHC II zu verhindern [88]. Mittels eines Silber gefärbten SDS/urea/Polyacrylamid-Gels wurde festgestellt, daß zirka 87% der Proteine in der Probe dem LHC II zugeordnet werden können. Die verbleibenden 13% entfallen auf kleinere Chl a/Chl b-Proteinkomplexe, die dem PS II Antennensystem angehören, hauptsächlich CP24 und CP26, aber auch CP14/15 und CP22. Proteine des PS II Kern-Komplexes (*PS II core complex*) waren hingegen nicht nachweisbar. Alle angewandten Tests sprachen dafür, daß es sich bei den verwendeten LHC II Präparationen um solubilisierte, nicht-aggregierte Trimere handelte.

Die totale Chl-Konzentration der Probe lag bei 0.22 mg/ml. Unter Verwendung von Küvetten mit einer optischen Weglänge von 1 mm führte diese im Bereich des Absorptionsmaximums der  $Q_y$ -Bande bei 676 nm zu einer maximalen optische Dichte von 1.1 bei Raumtemperatur beziehungsweise 1.8 bei 5 K (siehe Abb. 4 auf Seite 16).

## 4.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Das degenerierte Zweipuls-Photonenecho am trimeren solubilisierten LHC II wurde bei einer Temperatur von 5 K in einem Wellenlängenbereich von 640 bis 690 nm aufgenommen. Damit erstreckt sich der untersuchte Spektralbereich über sämtliche  $Q_y$ -Absorptionsbanden der im LHC II gebundenen Chl. Die Untersuchungen über 685 nm hinaus ergaben keine verwertbaren Ergebnisse. Die Messung der Photonenechointensität als Funktion der Zeitdifferenz zwischen den beiden Anregungsimpulsen wurde mit den in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.4 vorgestellten Meßmethoden durchgeführt. Die Verzögerung  $\tau$  zählt als positiv, wenn für das in Richtung  $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  detektierte Echosignal der Impuls 2 später als der Impuls 1 eintrifft ( $\tau = t_2 - t_1$ ). Die Zeitfenster für die Verzögerungszeiten der Meßreihen wurden variiert und reichten von wenigen ps bis zu 100 ps. Die Auswertung der Resultate erfolgte für jede Wellenlänge separat unter Verwendung mehrerer Meßreihen mit unterschiedlichen Verzögerungszeitskalen im Sinne einer globalen Analyse. Das bedeutet, daß mehrere Meßreihen, die unter vergleichbaren Bedingungen in unterschiedlichen Zeitfenstern aufgenommen wurden, bezüglich der Abklingzeiten mit demselben Parametersatz angepaßt wurden. Neben der Wellenlängenabhängigkeit des Photonenechos bei 5 K wurde bei einer Anregungswellenlänge von 680 nm auch dessen Temperaturabhängigkeit in einem Bereich von 5 K bis Raumtemperatur untersucht.

### 4.2.1 Bemerkungen zur Anregungsintensität und zur Stabilität der Proben

Im Gegensatz zu dem deutlich sichtbaren Vierwellenmischungssignal am CdS ist das Zweipuls-Photonenechosignal am LHC II relativ schwach und mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Um einerseits eine genügend große Signalstärke zu erhalten, andererseits aber die Probe nicht unnötig stark zu belasten, wurde die Anregungsintensität so gewählt, daß das Photonenechosignal abgesehen vom Kohärenz-Artefakt (siehe Abschnitt 4.2.2) einen Dynamikbereich von zirka einer bis eineinhalb Größenordnungen aufwies. Selbst bei Verwendung der Photodetektoren mit Nachverstärkung (siehe Abschnitt 3.2.2) mußte dafür eine relativ hohe Anregungsintensität von zirka  $10^{16}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$  Impuls $^{-1}$  gewählt werden. Anderenfalls wäre das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering, um zuverlässige Informationen insbesondere über die längeren Abklingzeiten des Photonenechos zu erhalten.

Eine resultierende mittlere Intensität von  $10^{19}$  Photonen  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  führt noch nicht zur dauerhaften Schädigung der Proben, wie frühere Untersuchungen zur nichtlinearen Transmission [36] und Fluoreszenzausbeute [75] an gleichartigen Präparationen gezeigt haben. Bei diesen Raumtemperatur-Experimenten wurden mittlere Intensitäten von mehr als  $10^{20}$  Photonen  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  erreicht ( $>10^{19}$  Photonen  $\text{cm}^{-2} \text{Impuls}^{-1}$  bei einer Taktrate von 10 Hz und 2.5 ns Impulsdauer), ohne daß irreversible Veränderungen der optischen Probeneigenschaften festgestellt wurden. Trotzdem bleibt die große Spitzenenergie der ultrakurzen Laserimpulse problematisch, auch wenn die Femtosekundenexperimente überwiegend bei tiefen Temperaturen (5 K) durchgeführt wurden. Bei Tieftemperaturmessungen ist durch die effektivere Dissipation eine bessere Stabilität als bei Raumtemperatur-Experimenten zu erwarten. Um auf Probendegeneration begründete Effekte zu vermeiden, wurden die folgenden Maßnahmen ergriffen:

- Wechsel des Anregungsgebietes durch Verschieben der Probe nach jeder Meßreihe
- Weitgehende Beschränkung der Bestrahlung auf die für die eigentliche Messung erforderlichen Laserimpulse durch die automatische Steuerung der Strahlklappen
- Überprüfung der Reproduzierbarkeit durch Wiederholung von Messungen unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen (siehe Abb. 37)
- Überprüfung der Reproduzierbarkeit durch die Auswertung mehrerer Meßkurven mit unterschiedlichen Verzögerungszeitskalen im Sinne einer globalen Analyse

Die Methode der globalen Analyse liefert ein wichtiges Argument, um Effekte aufgrund allmählicher Änderungen der Probeneigenschaften ausschließen zu können. Derartige Phänomene wären bei konstanter Anregungsintensität eine Funktion der Bestrahlungsdauer. Ein Abklingverhalten, das mit der Bestrahlungsdauer und nicht mit der Verzögerungszeit korreliert ist, würde jedoch eine globale Anpassung scheitern lassen und zu deutlichen Strukturen in den Residuen führen. Ein derartiges Verhalten wurde indes bei den verwendeten Meßergebnissen nicht beobachtet.

Auch die sofortige Wiederholung von Meßreihen unter gleichbleibenden Bedingungen ist ein Test für die Probenstabilität. Eine derartige Messung, wie sie in Abb. 37 dargestellt ist, ergab für zwei direkt aufeinanderfolgende Durchläufe im Rahmen der Fehlergrenzen identische Resultate und sprach somit ebenfalls gegen einen signifikanten Einfluß von probenzerstörenden Prozessen.

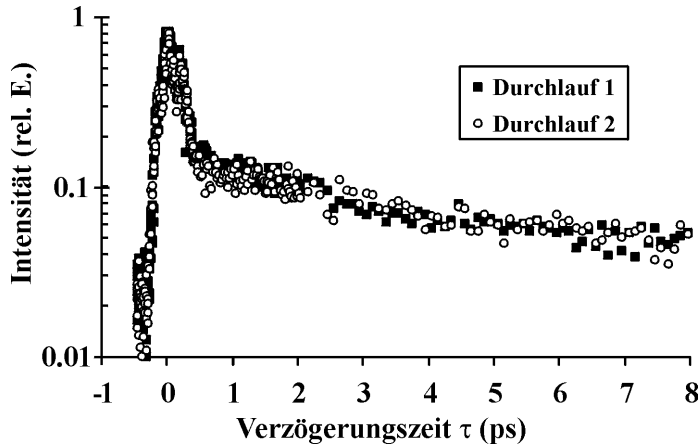


Abb. 37: Halblogarithmische Darstellung der Resultate zweier direkt aufeinanderfolgender Messungen des integrierten Photonenechos unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen einschließlich derselben Position des Anregungsgebietes. Parameter:  $\lambda=680\text{ nm}$ ,  $T=5\text{ K}$ ,  $I=2.6 \times 10^{16}\text{ Photonen cm}^{-2}\text{ Impuls}^{-1}$ , Dauer jeder Meßreihe: 10 Minuten

Eine Konsequenz der hohen Anregungsintensität ergibt sich jedoch für die Interpretation der Resultate hinsichtlich der Einbeziehung von Multiexzitonprozessen. Auf dieses Thema wird im Abschnitt 4.2.4.3 auf Seite 92 näher eingegangen.

## 4.2.2 Das Kohärenz-Artefakt

Sämtliche Meßkurven des Photonenechos weisen im Bereich der zeitlichen Überlappung der Anregungsimpulse ein ausgeprägtes Maximum auf (Abb. 38). Die steile Flanke in Richtung negativer Verzögerungszeiten wird ausschließlich durch die Form der Anregungsimpulse bestimmt. Der Verlauf entspricht einer Korrelationsfunktion dritter Ordnung entsprechend Gl. 36.

$$G^3(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t) \cdot I_2^2(t + \tau) dt \quad \text{Gl. 36}$$

Dieses Kohärenzsignal (*coherence peak*) ist ebenfalls ein Vierwellenmischungseffekt und entsteht durch Selbstbeugung an dem transienten Gitter [29], das von den sich räumlich und zeitlich überlappenden Anregungsimpulsen induziert wird (vergleiche Abschnitt 2.3.1 sowie Abb. 7 auf Seite 32). Dieser Effekt ist selbst bei nichtresonanter Anregung zu beobachten. Die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(3)}$  wirkt in diesem Fall als Skalierungsfaktor und beeinflusst die absolute Intensität des Vierwellenmischungssignals. Der *zeitliche Verlauf* eines solchen Signals sagt jedoch nichts über die Eigenschaften des Mediums aus, in dem das Gitter erzeugt wird. Er enthält ausschließlich Informationen über die Form der Laserimpulse, die das Gitter erzeugen. Besitzen die Anregungsimpulse wie im

vorliegenden Fall identische Eigenschaften bezüglich Impulsform und Dauer, kann dieser Effekt zu einer vom Autokorrelator unabhängigen Bestimmung der Impulsdauer genutzt werden. Während bei der Autokorrelation das Verhältnis von Korrelationsbreite (FWHM) zur Impulsbreite (FWHM) für Gaußimpulse  $\sqrt{2}$  beträgt, gilt für eine Korrelationsfunktion dritter Ordnung entsprechend Gl. 36 ein Umrechnungsfaktor von  $\sqrt{3/2}$ .

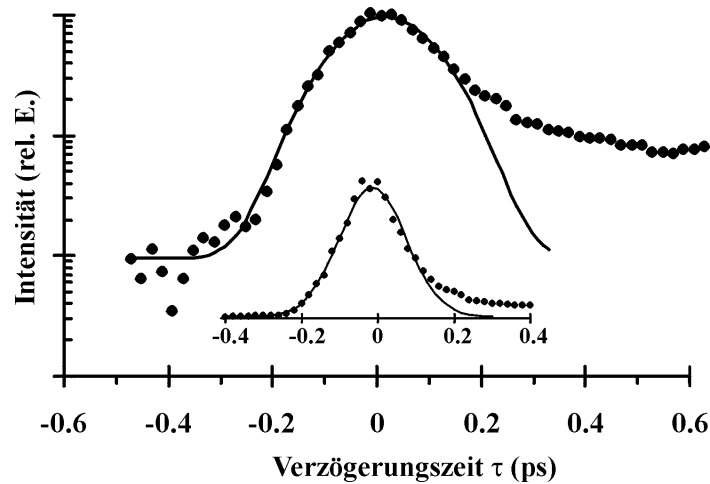


Abb. 38: Vierwellenmischungssignal am LHC II (660 nm, 5 K) in der Umgebung des Zeitnullpunktes mit angepaßter Korrelationsfunktion dritter Ordnung in halblogarithmischer und darunter als Einfügung in linearer Darstellung.

Um den Einfluß der Küvette und des in der LHC II-Präparation enthaltenen Puffers (siehe Abschnitt 4.1.5) beurteilen zu können, wurden begleitende Messungen mit verschiedenen Referenzmedien durchgeführt: einer leeren Glasküvette sowie drei weiteren, die Wasser, reines Glycerol und Pufferlösung enthielten. Das reine Glycerol erzeugt ein relativ starkes Vierwellenmischungssignal (Abb. 39). Die Signale an der leeren und der mit Wasser sowie der mit Puffer gefüllten Küvette waren praktisch gleich stark und deutlich schwächer als am reinen Glycerol.

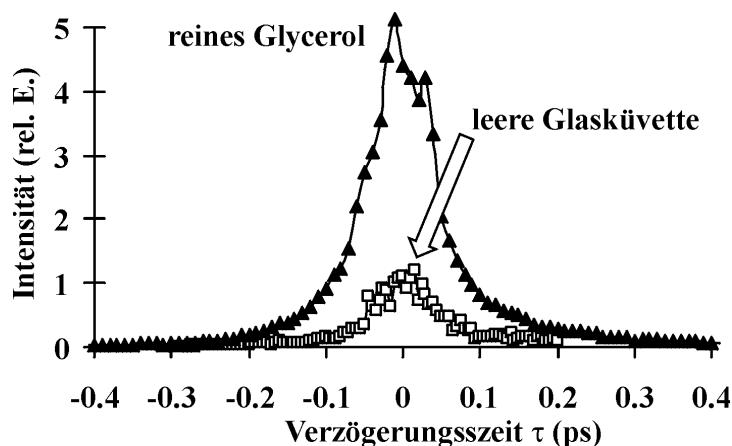


Abb. 39: Vierwellenmischungssignal an einer leeren und einer mit reinem Glycerol gefüllten Glasküvette mit einer optischen Weglänge von 1 mm (lineare Darstellung).

Es zeigte sich, daß die Intensität des Vierwellenmischungssignals am Glycerol empfindlich auf das Vorhandensein von Wasser reagiert. Bei Wasserzugabe nimmt die Intensität des Vierwellenmischungssignals deutlich ab und ist bei einem Mischungsverhältnis entsprechend der originalen Pufferlösung vergleichbar mit der Signalstärke an der wassergefüllten Küvette.

Als Fazit kann festgestellt werden, daß sowohl die Küvette als auch die Pufferlösung in dem Wellenlängenbereich von 640 bis 690 nm ein schwaches Vierwellenmischungssignal verursachen. Dieses Signal ist jedoch entsprechend Gl. 36 auf Verzögerungszeiten beschränkt, bei denen sich die Anregungsimpulse zeitlich überlappen. Ein meßbares Photonenecho liefern sie nicht. Der Bereich der zeitlichen Überlappung beider Anregungsimpulse ist aufgrund der im Abschnitt 2.3.1.3 geschilderten zusätzlich wirksamen Effekte des transienten Gitters ohnehin ungeeignet, um eindeutige Aussagen zu phasenzerstörenden Prozessen zu gewinnen. Ein Vergleich mit den am LHC II gemessenen deutlich größeren Intensitäten des Kohärenz-Artefakts läßt außerdem den Schluß zu, daß dieser Effekt allein wegen seines geringen Anteils am nichtlinearen Signal vernachlässigt werden kann.

### ***4.2.3 Die Datenanalyse***

#### ***4.2.3.1 Das Modell***

Die Theorie des Zweipuls-Photonenechos unabhängiger Zweiniveausysteme liefert für hinreichend große Verzögerungszeiten eine monoexponentielle Abnahme des Echsignals mit einer Zeitkonstanten von  $T_2/4$  (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 37). Die gemessenen Kurvenverläufe lassen sich jedoch im Gegensatz dazu nicht mit einer einzigen Abklingkomponente beschreiben, wie am Beispiel des Photonenechos am LHC II bei 675 nm in Abb. 40 besonders deutlich zu erkennen ist.

Aus zahlreichen inkohärenten Untersuchungen der transienten Absorption ist bekannt, daß die Kinetik des Energietransfers im LHC II im Bereich der  $Q_y$ -Absorptionsbande durch mehrere Ratenkonstanten gekennzeichnet ist [20][35][89]. Je nach Methode der Datengewinnung und -analyse gelangen die Autoren zu zwei bis fünf Zeitkonstanten pro Anregungswellenlänge. In Anlehnung an die übereinstimmende Interpretation dieser Resultate als Überlagerung verschiedener Prozesse kann auch beim Photonenecho eine derartige Superposition erwartet werden, da die Phasenrelaxationszeit über die  $T_1$ -Zeit

direkt mit dem Energietransfer gekoppelt ist (siehe Gl. 19 auf Seite 26). Durch die Überlappung der Absorptionsbanden mehrerer im LHC II gebundener Chl ist es erst recht bei der Anregung mit relativ breitbandigen Femtosekundenimpulsen ( $\Delta\lambda \approx 6$  nm) plausibel, daß sich in dem nichtlinearen Response-Signal mehrere Transfer- und Relaxationsprozesse widerspiegeln.

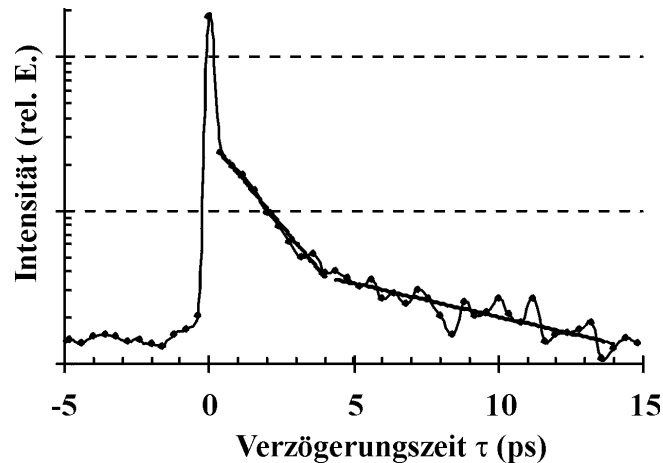


Abb. 40 Halblogarithmische Darstellung des integrierten Zweipuls-Photonenechos als Funktion der Verzögerungszeit bei 675 nm und 5 K. Das mehrkomponentige Abklingverhalten ist deutlich zu erkennen.

Eine vollständige mikroskopische Theorie des kompletten LHC II-Trimers sollte von sich aus die Meßwerte reproduzieren können. Das Aufstellen eines solchen Modells stellt jedoch aufgrund der enormen Komplexität des LHC II und offener Fragen bezüglich der molekularen Struktur (siehe Abschnitt 1.2 auf Seite 13) eine noch ungelöste Aufgabe dar. In diesem Zusammenhang sind die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit auch für den Test neuer theoretischer Modelle von Bedeutung. Ansätze zu einer quantenmechanischen Beschreibung der linearen Absorption und des Zirkulardichroismus [69] existieren bereits. Auch wenn man von einer widerspruchsfreien Theorie noch weit entfernt ist, zeigt sich jedoch bei der anschließenden Diskussion der Ergebnisse im Abschnitt 4.2.4.3, daß diese Modellvorstellungen prinzipiell geeignet sind, zum Verständnis der vorliegenden experimentellen Daten beizutragen.

Als Basis für die Analyse der Photonenecho-Meßdaten wurde das in Abschnitt 2.3.2 auf Seite 37 vorgestellte Modell von unabhängigen, inhomogen verbreiterten Zweiniveausystemen nach Yajima und Taira [96] gewählt. Das war möglich, da bei negativen Verzögerungszeiten kein nichtlineares Signal beobachtet wurde, was ein komplexeres Modell erfordert hätte [95]. Dem beobachteten mehrkomponentigen Abklingen wurde durch eine Superposition mehrerer unabhängiger Einzelprozesse Rechnung getragen.

Um sowohl Dauer als auch Form der Anregungsimpulse zu berücksichtigen, erfolgte eine Faltung der Abklingcharakteristik mit einem Gaußprofil  $G(t)$ . Neben der Summe der Photonenechosignale  $I_{2PE}^i$  entsprechend Gl. 34 (Seite 41) mußte das Kohärenz-Artefakt berücksichtigt werden, das eine Kreuzkorrelationsfunktion dritter Ordnung darstellt (Gl. 36 auf Seite 76). Da Faltungs- und Korrelationsintegral für symmetrische, bei  $t=0$  zentrierte Impulse identisch sind, konnte das Kohärenz-Artefakt direkt in die Faltung einbezogen werden. Der in Abb. 46 (Seite 86) dargestellte Einbruch der Intensität in der Nähe des Zeitnullpunktes für Wellenlängen  $\geq 680$  nm wurde empirisch durch die Subtraktion eines um  $\Delta\tau$  verschobenen gaußförmigen Signals  $G_{Dip}$  berücksichtigt. Somit ergab sich aus dem Modell die in Gl. 37 aufgeführte Zielfunktion. Dabei sind die  $c_i$  Koeffizienten, die als Fitparameter die entsprechenden Intensitätsverhältnisse charakterisieren.  $Z_0$  bezeichnet den experimentell bedingten Rauschpegel.

$$Z(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \cdot \left[ c_G G^2(\tau - t) + \sum_{i=1}^n c_i I_{2PE}^i(\tau - t, T_2^i) \right] dt - c_D G_{Dip}(\tau - \Delta\tau) + Z_0 \quad \text{Gl. 37}$$

Die Datenanalyse ergibt, daß in den meisten Fällen zwei Komponenten ausreichen, um die Meßwerte gut anpassen zu können. Die Abb. 41 zeigt das Beispiel für 670 nm bei 5 K, stellvertretend für alle anderen Datensätze, die eine vergleichbare Fit-Qualität aufweisen. Eine Ausnahme bildet der Wellenlängenbereich um 675 nm, wo sich die Einbeziehung einer dritten Komponente als vorteilhaft erweist.

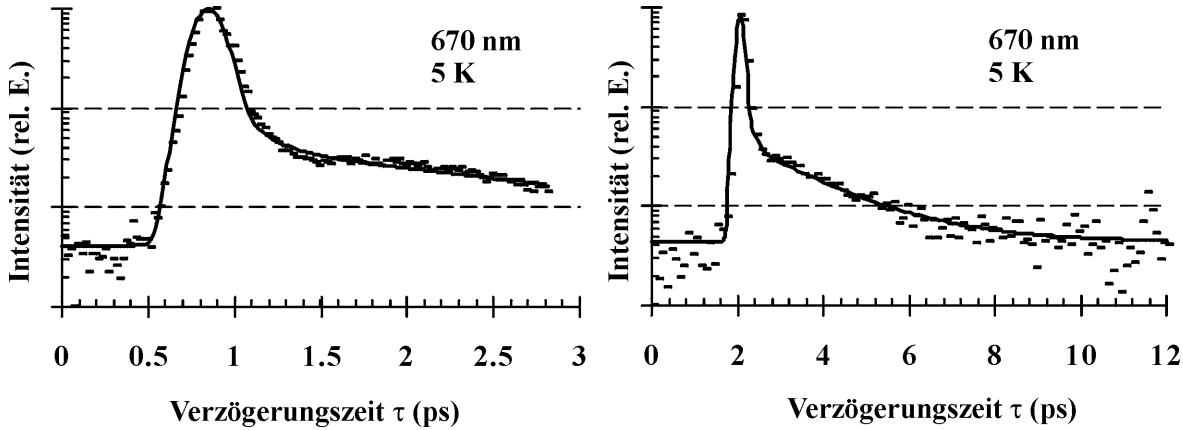


Abb. 41: Halblogarithmische Darstellung der Photonenechointensität als Funktion der Verzögerungszeit bei 670 nm in verschiedenen Zeitfenstern. Die durchgezogene Linie resultiert aus dem Fit mit zwei Relaxationszeiten:  $T_2^A = 530$  fs und  $T_2^B = 7.0$  ps.

Die Abb. 42 zeigt das Ergebnis eines Fits der hoch aufgelösten Photonenecho-Daten bei 660 nm und 5 K, ebenfalls mit zwei Abklingkomponenten. Das dazugehörige Residuum (unten) zeigt neben dem Rauschen keine weitere Strukturierung. Dagegen tritt bei der



Verwendung einer einzigen Abklingzeit eine deutliche Abweichung zwischen Fit und Meßwerten auf, die auf eine zusätzliche, sehr schnelle Relaxation schließen läßt.

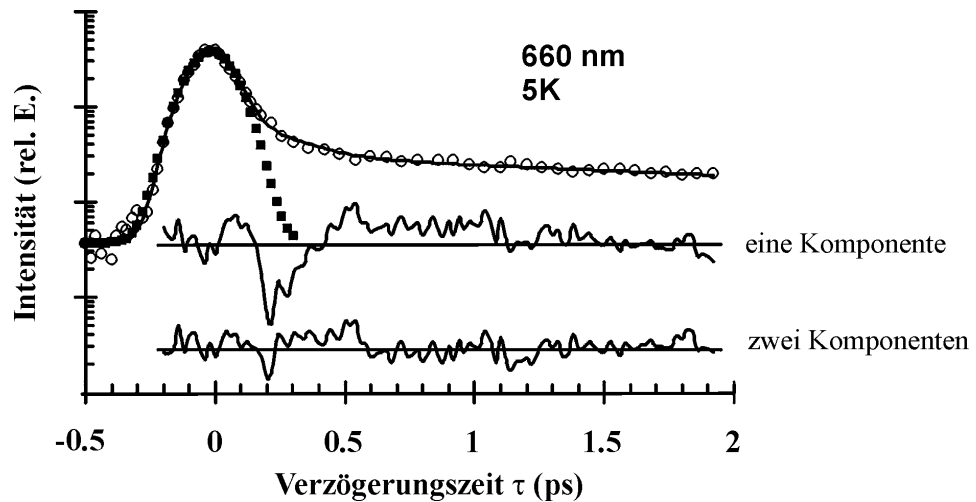


Abb. 42: Halblogarithmische Darstellung der gemessenen Photonenechointensität bei 660 nm als Funktion der Verzögerungszeit (offene Kreise) und des Fits mit zwei Abklingkomponenten (durchgezogene Linie). Die gefüllten Quadrate markieren die Kreuzkorrelationsfunktion der Anregungsimpulse. Im unteren Bereich sind die Residuen für Fits mit einer bzw. zwei Abklingkomponenten dargestellt.

#### 4.2.3.2 Das Optimierungsprogramm

Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte durch die Anpassung der Meßergebnisse mit der zuvor geschilderten Zielfunktion  $Z(\tau)$ . Dazu wurde mit der Programmiersprache Delphi 3 (Borland International) ein Optimierungsprogramm für die Microsoft Windows 95/98 Oberfläche erstellt, das auf der Grundlage des Polytopverfahrens (einer Variante der Downhill-Simplex-Methode) den optimalen Parametersatz für mehrere, unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommene Meßreihen ermittelte (siehe dazu auch Abschnitt 4.2.1 auf Seite 74). Die Parametersätze beinhalteten neben den  $T_2$ -Zeiten und den Halbwertsbreiten der Anregungsimpulse auch die entsprechenden Amplituden  $c_i$ , die inhomogene Verbreiterung  $\delta\omega$ , den Rauschpegel sowie die Position des Zeitnullpunktes und gegebenenfalls die Parameter des Dips. Während die  $T_2$ -Zeiten und die Amplitudenverhältnisse aller unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommenen Datensätze gekoppelt waren, wurden alle anderen Parameter frei variiert, mit Ausnahme der inhomogenen Verbreiterung  $\delta\omega$ . Sie spielt aufgrund ihrer Bedeutung für den Zeitverlauf der nichtlinearen Polarisation und des Vierwellenmischungssignals eine besondere Rolle (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 37) und wird daher im folgenden Abschnitt 4.2.3.3 näher behandelt.

Als Optimierungsprozeß erwies sich die Minimierung des reduzierten  $\chi^2$  als besonders geeignet. Das heißt, die Summe der gewichteten quadrierten Differenzen von Meßwerten  $M(\tau_i)$  und Zielfunktionswerten  $Z(\tau_i)$  strebte durch Parameteroptimierung einem Minimum entgegen (Gl. 38).

$$\sum_i \frac{[M(\tau_i) - Z(\tau_i)]^2}{|Z(\tau_i)|} \rightarrow \text{Minimum} \quad \text{Gl. 38}$$

Die Wichtung war aufgrund des Dynamikbereiches der Meßwerte von zirka zwei Größenordnungen notwendig, um eine Überbewertung der hohen Intensitäten zu vermeiden. Die gute Qualität der ungewichteten Residuen im Zeitbereich außerhalb des Kohärenz-Artefakts bestätigte die Eignung des ausgewählten Kriteriums. Bei einer parallelen Auswertung von bis zu acht Optimierungsaufträgen gleichzeitig im Multitaskingbetrieb waren mit einem 500 MHz PC Rechenzeiten von einigen Tagen erforderlich, um ein stabiles Minimum zu erreichen.

#### 4.2.3.3 Die Festlegung der inhomogenen Verbreiterung

Für die inhomogene Verbreiterung des solubilisierten LHC II existieren bereits experimentelle Daten aus Hole-Burning [64] und FLN (*fluorescence line narrowing*) [65]. Eine konsistente Beschreibung der Resultate beider Meßmethoden ergab für die tiefsten exzitonischen Zustände bei 680 nm eine inhomogene Breite von  $\Gamma_{\text{inh}} = 80 \text{ cm}^{-1}$ . Das entspricht einem  $\Delta\lambda$  von 3.7 nm bzw. einem  $\delta\omega$  von  $1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $1/(67 \text{ fs})$ . Daraus ergibt sich, daß die Bedingung  $\delta\omega \gg T_2^{-1}$  für die Anwendbarkeit der Gl. 34 auf Seite 41 für  $T_2$ -Zeiten größer als 1 ps ( $\delta\omega \geq 15 T_2^{-1}$ ) sicher erfüllt ist (siehe Abb. 13 und Abb. 14 auf Seite 40). Selbst für  $T_2$ -Zeiten von  $\approx 500 \text{ fs}$  ( $\delta\omega \approx 7.5 T_2^{-1}$ ) kann Gl. 34 mit Abstrichen an der Genauigkeit noch verwendet werden. Die inhomogene Verbreiterung bei anderen Wellenlängen ist bislang nicht genau bekannt. Quantenmechanische Simulationen von Spektren der linearen Absorption und des Zirkulardichroismus [69] führten zu Breiten von  $\Gamma_{\text{inh}} = 65 \dots 120 \text{ cm}^{-1}$ , also zu Werten, die sich um weniger als den Faktor 2 unterscheiden. Berechnungen mit verschiedenen Werten von  $\delta\omega$  zeigen jedoch, daß sich die Variation dieses Parameters innerhalb sinnvoller Grenzen nur wenig auf die Resultate der Anpassungen auswirkt. Lediglich für  $T_2$ -Zeiten unterhalb einer ps führt diese Unsicherheit zu erhöhten Fehlergrenzen.

#### **4.2.3.4 Die Fehlergrenzen**

Für sämtliche Berechnungen wurde eine inhomogene Breite von  $\Gamma_{\text{inh}} = 80 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Eine Überprüfung der Rechnung mit einer angenommenen Verbreiterung von  $\Gamma_{\text{inh}} = 140 \text{ cm}^{-1}$  ergab Abweichungen der Relaxationszeiten von weniger als 2% für  $T_2 > 1 \text{ ps}$  und 10-15% für  $T_2 < 1 \text{ ps}$ . Ein größerer Fehler der ultrakurzen Relaxationszeiten ist durch die begrenzte Zeitauflösung und das Kohärenz-Artefakt ohnehin gegeben. Anhand der vorliegenden Daten kann nicht entschieden werden, in wieweit die anfängliche schnelle Relaxation nach dem Maximum auf den Einfluß eines schnell abklingenden Photonenechos oder der Selbstbeugung am transienten Besetzungsgitter zurückzuführen ist. Daher besteht lediglich die Möglichkeit, Phasenrelaxationszeiten unter einer ps im Sinne einer oberen Grenze abzuschätzen, indem man das Maximum einem Kohärenz-Artefakt zuschreibt und prüft, ob eine weitere schnelle Komponente erforderlich ist, um die Daten anzupassen (Abb. 42).

Diese Unsicherheit hat auch einen geringen Einfluß auf die längeren  $T_2$ -Zeiten. Deren Zuverlässigkeit wird jedoch im wesentlichen durch das Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt, das mit wachsender Verzögerung abnimmt. Durch wiederholte Anpassungen mit unterschiedlichen Startparametern konnte für die ermittelten  $T_2$ -Zeiten bei 5 K eine Fehlergrenze von zirka 15% abgeschätzt werden. Aufgrund des geringeren Signal-Rausch-Abstandes steigt der Fehler bei höheren Temperaturen bis auf 40% an.

### **4.2.4 Die Wellenlängenabhängigkeit der Phasenrelaxationszeit bei 5 K**

#### **4.2.4.1 Experimentelle Ergebnisse**

Alle Kurven des integrierten Photonenechos weisen unabhängig von der Anregungswellenlänge typische Merkmale auf (Abb. 43). Im Bereich der zeitlichen Überlappung beider Anregungsimpulse ( $\tau \cong 0$ ) zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum, dessen Breite mit der Dauer der Anregungsimpulse korrespondiert. Bei dieser markanten Signalspitze handelt es sich um ein Kohärenz-Artefakt, auf das im Abschnitt 4.2.2 bereits näher eingegangen wurde. Während in Richtung negativer Verzögerungszeiten eine steile Flanke mit einem Abfall über mehr als zwei Größenordnungen bis hin zur Rauschgrenze zu verzeichnen ist, schließt sich in Richtung positiver Verzögerungszeiten ein deutlich langsamer abklingendes Signal an.

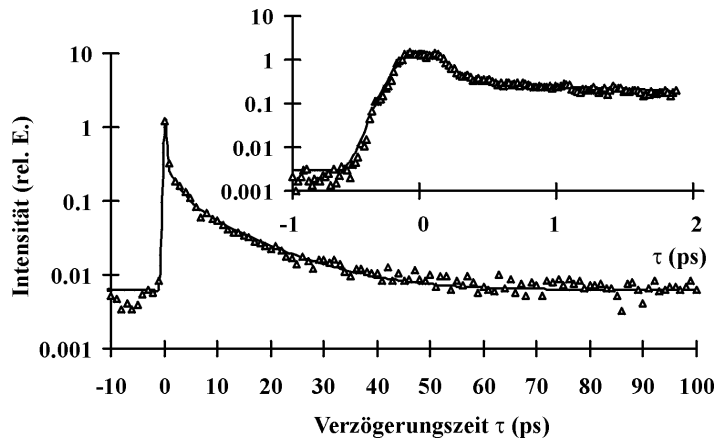


Abb. 43: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Photonenechosignals am LHC II als Funktion der Verzögerungszeit in zwei verschiedenen Zeitfenstern. ( $I_p = 1.8 \times 10^{16}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$   $\text{Impuls}^{-1}$ ,  $T = 5\text{K}$ ,  $\lambda = 679\text{ nm}$ )

Dabei handelt es sich um das Photonenecho, dessen Intensität mit wachsender Zeitdifferenz zwischen den Anregungsimpulsen abnimmt. Die konkreten Eigenschaften dieses Abklingprozesses hängen von den jeweiligen experimentellen Bedingungen wie Anregungswellenlänge und Temperatur ab und sind Thema der Abschnitte 4.2.4 bzw. 4.2.5. Wie bereits in Abschnitt 4.2.3.1 dargestellt wurde, kann der Verlauf der Kurve nicht durch ein einfach exponentielles Abklingen beschrieben werden. Das hat zur Folge, daß ein einfaches Zweiniveausystem zur Erklärung der Meßergebnisse nicht ausreicht und ein komplexeres theoretisches Modell herangezogen werden muß. Dieses Problem wurde ausführlich in Abschnitt 4.2.3.1 ab Seite 78 erläutert.

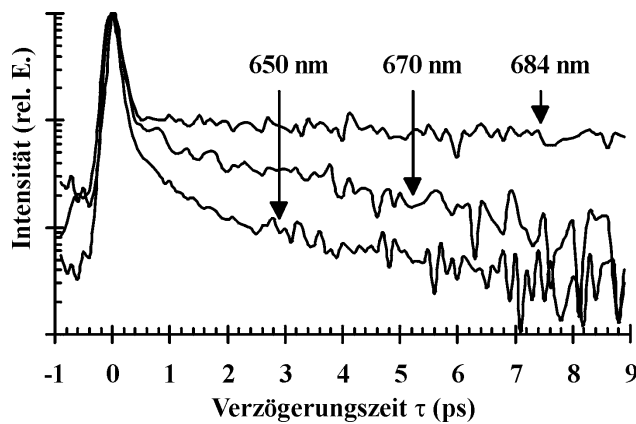


Abb. 44: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Zweipuls-Photonenechos als Funktion der Verzögerungszeit für ausgewählte Wellenlängen bei 5 K

Das integrierte Zweipuls-Photonenecho wurde bei einer Temperatur von 5 K in dem Wellenlängenbereich von 640 bis 690 nm systematisch in Abständen von jeweils 5 nm aufgenommen. Abb. 44 und Abb. 45 zeigen Meßergebnisse bei ausgewählten Wellenlängen für verschiedene Zeitfenster. Man beachte, daß die Intensität des

Photonenechos logarithmisch aufgetragen ist. Auch wenn alle Kurvenverläufe dieselben prinzipiellen Charakteristiken besitzen, unterscheiden sie sich jedoch hinsichtlich der konkreten Abklingzeiten. Das wird vor allem in der normierten Darstellung Abb. 44 deutlich. Beide Bilder zeigen, daß das Photonenecho für Wellenlängen  $\geq 680$  nm merklich langsamer abklingt als bei allen anderen dargestellten Kurven.

In der Abb. 45 zeigt die bei 680 nm aufgenommene Meßreihe besondere Merkmale. Vor allem in der oberen Grafik kann man im Bereich um  $\tau \approx 0$  eine deutliche Strukturierung erkennen, die sich klar von der Form des Kohärenz-Artefakts der anderen Meßreihen unterscheidet. Der Kurvenverlauf im Bereich des Zeitnullpunktes ist für diese Messung nicht mehr allein durch eine Korrelationsfunktion dritter Ordnung beschreibbar.

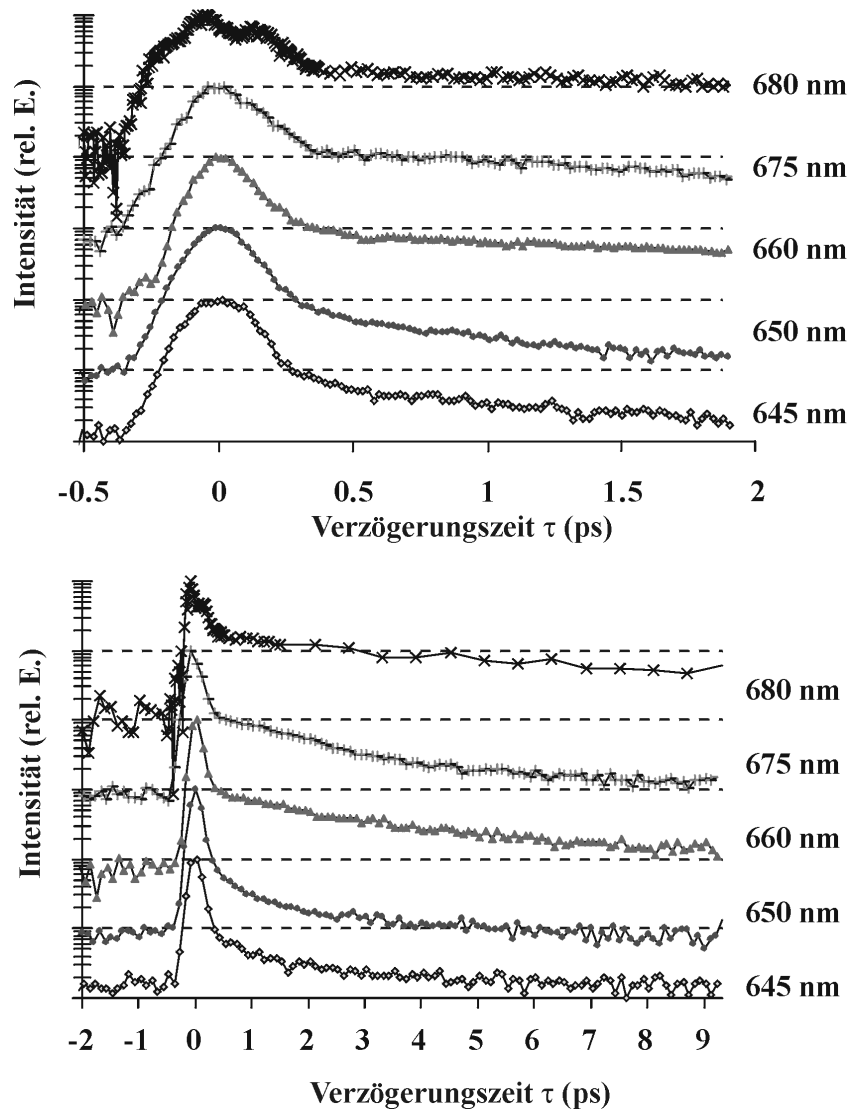


Abb. 45: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Zweipuls-Photonenechos als Funktion der Verzögerungszeit für ausgewählte Wellenlängen bei 5 K in zwei verschiedenen Zeitfenstern.

Um den Charakter dieses Phänomens, das ausschließlich bei Wellenlängen  $\lambda \geq 680$  nm beobachtet wurde, genauer bestimmen zu können, wurden vergleichsweise die Vierwellenmischungssignale am LHC II und an einem dünnen CdS-Kristall mit hoher Auflösung aufgenommen, ohne die experimentellen Bedingungen zu verändern. Es zeigte sich, daß von der Kreuzkorrelationsfunktion zusätzlich ein gaußförmiges Signal (Dip) subtrahiert werden muß, um den Kurvenverlauf anpassen zu können. Wie die Abb. 46 zeigt, ist das Maximum dieses Dips gegenüber dem der Korrelationsfunktion um einige 10 fs in Richtung positiver Verzögerungszeiten verschoben. Diese Beobachtung wurde für sämtliche Meßkurven bei Wellenlängen oberhalb 680 nm bestätigt. Die Verschiebung  $\Delta\tau$  betrug zwischen 20 und 60 fs, wobei eine systematische Wellenlängenabhängigkeit nicht erkennbar war.

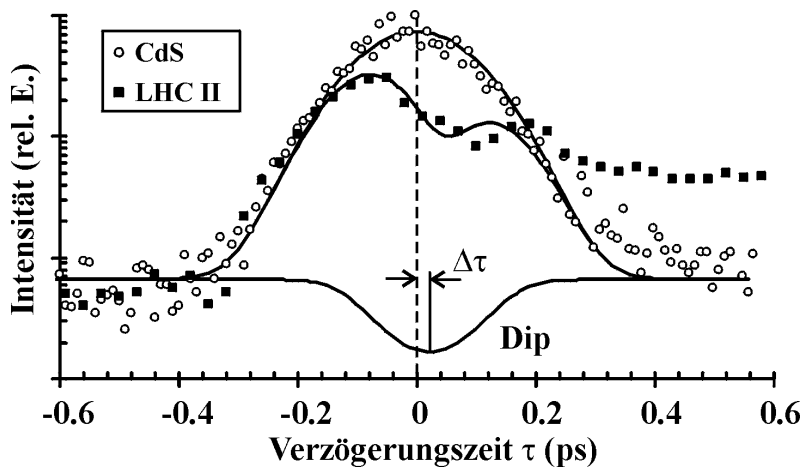


Abb. 46: Vergleich der Vierwellenmischungssignale von LHC II und einem dünnen CdS-Kristall bei 680 nm und 5 K in der Umgebung des Verzögerungszeitnullpunktes (halblogarithmische Darstellung)

Die Ursache dieses Dips liegt wahrscheinlich in nichtlinearen Effekten höherer Ordnung, die aufgrund der relativ hohen Intensität auftreten können. Eine quantenmechanische Linienformanalyse von Vierwellenmischungssignalen eines anharmonischen Oszillators [95] zeigt, daß bei hohen Intensitäten derartige Einbrüche durch die destruktive Überlagerung von Termen dritter und fünfter Ordnung auftreten können. Die hohe Exzitonendichte bei 680 nm [44] könnte erklären, warum ein derartiger Effekt ausschließlich bei Wellenlängen  $\geq 680$  nm beobachtet wurde.

#### **4.2.4.2 Vergleichbarkeit von Photonenecho und transienter Absorption**

Um die Resultate der Photonenecho-Experimente in den aktuellen Wissensstand einordnen zu können, ist ein Vergleich mit Literaturdaten erforderlich. Umfangreiche 2PE-Daten waren bislang nicht verfügbar, die Mehrzahl der Untersuchungen von Anregungszuständen des LHC II erfolgte durch Pump-Test-Experimente. Während das Photonenecho als kohärente Meßmethode einen Zugang zu der transversalen Relaxationszeit ermöglicht, erlaubt die inkohärente Pump-Test-Methode lediglich Aussagen über longitudinale Relaxationszeiten. Trotzdem sind die Ergebnisse beider Verfahren unter bestimmten Voraussetzungen vergleichbar. Gemäß Gl. 19 (Seite 26) hängt die totale Phasenrelaxationszeit  $T_2$  sowohl vom reinen Dephasing ( $T_2^*$ ) als auch von der Lebensdauer der angeregten Zustände  $T_1$  ab. In molekularen Systemen kann man bei Temperaturen von 5K und darunter davon ausgehen, daß das reine Dephasing  $T_2^*$  durch Zeiten von mehr als 10 ps charakterisiert ist [93]. Mißt man deutlich kürzere totale Phasenrelaxationszeiten, kann man schlußfolgern, daß  $T_2$  im wesentlichen durch die Lebensdauer der angeregten Zustände  $T_1$  bestimmt wird. Gl. 19 vereinfacht sich zu  $T_2 = 2 T_1$ . Somit spiegeln sich sowohl beim Photonenecho als auch bei der transienten Absorption die  $T_1$ -Zeiten wider, die Ergebnisse werden bedingt vergleichbar. Das Photonenecho reagiert jedoch nicht auf eine spektrale Diffusion der Anregungszustände. Während es beim Pump-Test-Experiment möglich ist, den Energietransfer spektral zu verfolgen, kann man beim Photonenecho nur die Relaxation des primär angeregten Zustandes beobachten, denn der erste inkohärente Transferschritt zerstört die Phasenbeziehung. Alle darauf folgenden Prozesse haben keinen Einfluß mehr auf das Photonenecho. Diese Eigenschaft ermöglicht einerseits eine Unterscheidung von primären und sekundären Transferprozessen, schränkt andererseits aber auch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ein.

Vor allem einfarbige Pump-Test-Experimente bieten sich aufgrund der ähnlichen spektralen Bedingungen bezüglich Anregung und Detektion für den Vergleich an. Man muß jedoch stets beachten, daß diese, wie auch die mehrfarbigen Pump-Test-Experimente, neben den primären auch sekundäre Transferprozesse widerspiegeln. Auf jeden Fall muß stets gewährleistet sein, daß die reine Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$  groß gegen  $T_1$  ist, was im allgemeinen tiefe Temperaturen erfordert. Prinzipiell spiegeln auch mehrfarbige Experimente die primären Prozesse wider, allein anhand der TA-Daten sind sie jedoch unter der Vielfalt der Transferzeiten nicht eindeutig als Primärprozesse zu identifizieren.

#### 4.2.4.3 Ergebnisse der Datenanalyse und Diskussion

Die für den Wellenlängenbereich von 640 bis 685 nm bei 5K ermittelten  $T_2$ -Zeiten lassen sich grob in drei Zeitdomänen (A, B und C) unterteilen:  $T_2^A < 1.7$  ps,  $T_2^B = 4$ -13 ps und  $T_2^C \geq 40$  ps. Abb. 47 zeigt die spektrale Abhängigkeit der Phasenrelaxationszeiten sowie der dazugehörigen relativen Amplituden. Letztere ergeben sich aus den Koeffizienten  $c_i$  der Zielfunktion Gl. 37 durch Normierung auf die Summe der Amplituden aller  $k$  Komponenten entsprechend  $A_{\text{rel}}^i = c_i / \sum c_k$ . Die Tab. 3 auf Seite 94 faßt die Resultate noch einmal zusammen und stellt sie Energietransfer- und Phasenrelaxationszeiten aus der Literatur gegenüber.

Die relativen Amplituden (rechtes Bild) zeigen eine ausgeprägte spektrale Abhängigkeit. Während  $A_{\text{rel}}^A$  und  $A_{\text{rel}}^B$  zwischen 645 und 670 nm nahezu konstant bleiben (zirka 80% bzw. 20%), wird die langlebige Komponente C in diesem Bereich nicht beobachtet. Oberhalb von 670 nm steigt  $A_{\text{rel}}^B$  auf Kosten von  $A_{\text{rel}}^A$  stark an. Ab 675 nm beobachtet man ein Anwachsen der Komponente C. Sie gewinnt bei größeren Wellenlängen zunehmend an Einfluß.

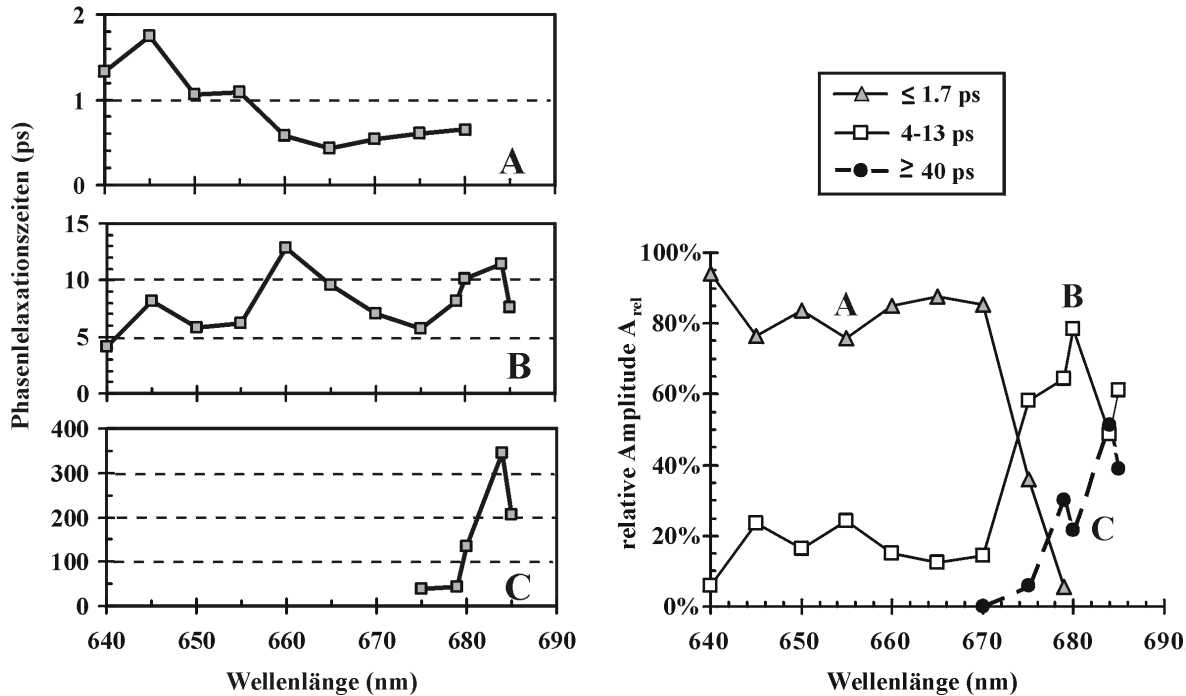


Abb. 47: Totale Phasenrelaxationszeiten und die entsprechenden relativen Amplituden bei 5 K als Funktion der Wellenlänge.



In Anbetracht des allgemein anerkannten Wissensstandes zum Anregungsenergietransfer im LHC II kann man den Spektralbereich der  $Q_y$ -Übergänge grob in drei funktionale Abschnitte unterteilen: 1.) Der Bereich von 640 bis 660 nm ist durch die Anregung von Chl b und den ultraschnellen Energietransfer zu benachbarten Chl a Molekülen geprägt. Dieser Prozeß kann im Exzitonenbild [69] durch die Relaxation innerhalb eines Chl a/Chl b-Dimers beschrieben werden [49]. 2.) Von 660 bis 675 nm dominiert die Anregung von Chl a mit anschließender Equilibrierung der Energie und dem Transfer zu den tiefsten Zuständen. 3.) Der Bereich von 677 bis 680 nm ist durch die Chl a Zustände mit der geringsten Anregungsenergie charakterisiert. Diese Zustände weisen nur eine schwache exzitonische Kopplung auf und auch die Kopplung an Schwingungsmoden der Proteinmatrix ist mit einem Huang-Rhys-Faktor von  $\approx 0.8$  relativ gering [64].

Bei Raumtemperatur sind die Exzitonen über alle Spektralformen des Chl a thermisch verteilt, wobei die größte Exzitonendichte bei 680 nm auftritt [44], in hervorragender Übereinstimmung mit dem Energieniveau des primären Elektrondonators P680 im Reaktionszentrum [56]. Bei isolierten LHC II-Präparationen ist der Energiefluß zum Reaktionszentrum allerdings unterbrochen, und so zeigen nicht-aggregierte Proben eine ausgeprägte Fluoreszenz mit einer typischen Lebensdauer von zirka 4 ns [26].

#### Der Wellenlängenbereich von 640 bis 660 nm

Die Unterteilung in drei Bereiche spiegelt sich klar in den spektralen Eigenschaften der Photonenecho-Daten wider. So fällt der Abschnitt, in dem die relativen Amplituden der Zeitdomänen A und B relativ konstant sind, mit dem Absorptionsbereich des Chl b (645 bis 655 nm) zusammen. Die Phasenrelaxationszeit wird hier zu 80% durch die schnelle Komponente  $T_2^A = 1.1\text{-}1.7$  ps bestimmt. Die verbleibenden 20% werden von der Komponente  $T_2^B = 4.1\text{-}8.2$  ps beansprucht. Unter den im Abschnitt 4.2.4.2 genannten Voraussetzungen führen die beobachteten Dephasingzeiten zu Lebensdauern der angeregten Zustände von A) 550-850 fs bzw. B) 2.0-4.1 ps, die mit Daten der transienten Absorption verglichen werden können.

Einfarbige Pump-Test-Experimente bei 650 nm [89] lieferten drei Zeitkonstanten: 100 fs (37%), 500 fs (33%) und 3.1 ps (29%). Die eingeklammerten Werte bezeichnen die jeweilige relative Amplitude. Die Ergebnisse zeigen, daß 70% der bei 650 nm absorbierten Energie in weniger als 1 ps zu anderen Chl transferiert wird. Für dieselbe Wellenlänge liegen auch Daten von Dreipuls-Photonenecho-Peakshift Experimenten am LHC II der

Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* vor [1]. Simulationen der Meßergebnisse ergaben Hinweise auf einen Chl b Intraband-Energietransfer mit Zeitkonstanten von 300 und 800 fs sowie Chl b→Chl a Transferzeiten von 150 fs, 600 fs und 4 ps. Ein Vergleich dieser Literaturdaten mit den vorliegenden Ergebnissen des Zweipuls-Photonenechos ergibt eine weitgehende Übereinstimmung sowohl der Transferzeiten als auch der relativen Amplituden, ungeachtet der Meßmethode. Dabei muß beachtet werden, daß die Zeitauflösung des 2PE die Beobachtung von Transferzeiten unter  $\approx 250$  fs nicht zuläßt (siehe auch Abschnitt 4.2.3.4 auf Seite 83). Bei derart kurzen Verzögerungszeiten wird das 2PE-Signal durch das Kohärenz-Artefakt überlagert.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse des 2PE mit bisher veröffentlichten, auf alternative Meßmethoden basierende Daten läßt den Schluß zu, daß im Bereich um 650 nm die Phasenrelaxation hauptsächlich durch den Anregungsenergietransfer bestimmt wird. Auch die eigenen im Kapitel 5 diskutierten einfarbigen Pump-Test-Messungen bestätigen diese Feststellung. Die große relative Amplitude der schnellen Komponente  $T_2^A$  ( $\leq 1.7$  ps) von 80% stützt die weithin akzeptierte These, daß von den vermuteten 5 Chl b Molekülen pro LHC II-Monomer [47] lediglich eines seine Energie nicht schneller als 2 ps transferiert.

#### Der Wellenlängenbereich von 660 bis 670 nm

Ein komplexeres Bild ergibt sich bei der Betrachtung des Wellenlängenbereiches von 660 bis 670 nm, wo Chl a die Absorption dominiert. Die Dephasingkomponente A hat nach wie vor einen hohen Anteil ( $\approx 85\%$ ), allerdings geht die Phasenrelaxationszeit mit 400 bis 600 fs bis zur Grenze der Zeitauflösung zurück und ist somit deutlich kürzer als im Chl b Bereich um 650 nm. Diese  $T_2$ -Werte führen zu  $T_1$ -Zeiten von 200 bis 300 fs und befinden sich in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten der transienten Absorption, die Zeiten von 120 fs bei 663 nm [35] und  $<300$  fs bei 661 nm [89] liefern.

Einen interessanten Aspekt bietet die stetige Abnahme der Dephasingkomponente  $T_2^A$  zwischen 645 und 665 nm (Abb. 47 links). Betrachtet man die spektrale Anordnung der Chl a/Chl b-Dimere, die sich aus den quantenmechanischen Modellrechnungen in [69] ergeben, stellt man fest, daß die Energielücke zwischen jeweils benachbarten Chl a und Chl b Molekülen mit wachsendem Abstand vom Übergangsgebiet zwischen den Chl-Spezies a und b um 660 nm zunimmt. Die kleinste energetische Differenz wurde dem Paar Chl a1/Chl b1 zugeordnet, die nahe 660 nm absorbieren. Die Numerierung der Chl erfolgt

nach Ref. [49] (siehe Abb. 2 auf Seite 13). Dagegen sind die Chl b aus dem kurzwelligeren Bereich <650 nm eng mit niederenergetischeren Chl a (>670 nm) benachbart. Diese spektrale Anordnung wäre eine Erklärung für den beobachteten Trend der kurzen Phasenrelaxationszeit  $T_2^A$ . Eine kleinere Energielücke läßt eine schnellere Relaxation innerhalb der exzitonischen Zustände des Chl a/Chl b-Dimers erwarten. Allerdings kann auch die Relaxation höherer vibronischer Chl a-Zustände eine Rolle spielen.

Die mittlere Komponente B zeigt in diesem Bereich ein entgegengesetztes Verhalten. Die Zeit  $T_2^B$  steigt von 5-8 ps bei 640 bis 655 nm auf Werte von 10 bis 13 ps bei 660 bis 665 nm. Messungen der TA ergaben Energietransferzeiten von >20 ps. Derartige Zeiten konnten im 2PE nicht nachgewiesen werden, daher liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um sekundäre Transferprozesse handelt, die keinen Einfluß auf das Photonenecho haben. Die Beobachtung einer langen Komponente von 13 ps im 2PE-Signal bei 660 nm spricht für die These, daß in diesem Bereich ein relativ isoliertes Chl absorbiert, welches kaum in den Energiefluß von Chl b nach Chl a eingebunden ist. Dieses Bild wird von DAS (*decay associated spectra*)-Daten aus mehrfarbigen, bei 650 nm angeregten TA Experimenten [20][89] unterstützt. Diese Spektren weisen übereinstimmend von 660 bis 665 nm nur geringe Amplituden auf. Gradinaru und Mitarbeiter ordnen dem Chl a7 die Wellenlänge 663 nm zu [35].

#### Der Wellenlängenbereich von 670 bis 675 nm

Eine markante Änderung der Relaxationscharakteristik tritt im Bereich von 670 bis 675 nm auf. Die relative Amplitude der sub-ps Komponente  $T_2^A$  (500-600 ps) verliert zu Gunsten der Komponente  $T_2^B$  (6-7 ps) drastisch an Einfluß. Außerdem erscheint eine dritte, deutlich längere Komponente  $T_2^C$  ( $\geq 40$  ps), die mit wachsender Wellenlänge an Bedeutung gewinnt. Die Dephasingkomponenten A und B entsprechen Energietransferzeiten von 250-300 fs bzw. 3.0-3.5 ps und sind in guter Übereinstimmung mit Lebensdauern des transienten Gitters [1], die mit 320 fs (60%) und 4 ps (30%) angegeben wurden. Auch die Simulation von 3PE-Peakshift Daten [1] lieferte vergleichbare Zeiten (350 fs, 3 ps und 6 ps). Ein recht differenziertes Bild ergibt die TA. Während Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 669 nm Zeiten von 280 fs, 11.5 fs und 160 ps lieferten, gelangte man 3 nm weiter (672 nm) zu 420 fs und 18 ps [35]. Außerdem wurden noch Zeiten >500 ps beobachtet, die allerdings von sekundären Transferprozessen stammen.

Ein Vergleich von 2PE und TA Daten ergibt deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen dieser kohärenten und inkohärenten Methoden. Für deren Erklärung kommen mehrere Ursachen in Betracht. Eine mögliche Erklärung wäre die Existenz von spektral und räumlich eng benachbarten Chl a bei 670 nm. Die Equilibrierung der Energie innerhalb dieses Homodimers kann innerhalb von 3.0 bis 3.5 ps zu einer Phasenzerstörung führen, während eine signifikante spektrale Diffusion deutlich später, mit einer Zeitkonstanten  $>10$  ps erfolgt. Interessanterweise deuten quantenmechanische Simulationen [69] gerade um 670 nm auf starke exzitonische Wechselwirkungen hin, die erhöhte Übergangsdipolmomente und die Delokalisation der Anregungsenergie zur Folge haben. Die Absorption um 670 nm wurde ursprünglich den Molekülen Chl a3 und Chl a5 zugeordnet [69]. Diese Moleküle sind jedoch räumlich zu weit voneinander entfernt, um derartige Effekte verursachen zu können [49]. Jedoch ergaben jüngste Untersuchungen an mutierten LHC II-Trimeren [72], daß Chl b3 ein Chl a sein könnte. In diesem Fall befindet sich tatsächlich neben Chl a3 ein weiteres Chl a.

#### Multiexzitoneneffekte

Eine alternative Erklärung für die abweichenden Resultate von 2PE und TA bei 670 nm können Multiexzitoneneffekte liefern. Es ist bekannt, daß bei höheren Intensitäten Mehrfachanregungen stattfinden, die Wechselwirkungen zwischen den Exzitonen nach sich ziehen. Aufgrund des schnellen Transfers der Anregungsenergie zu den niederenergetischen Chl-Formen finden derartige Prozesse hauptsächlich im Chl a Bereich statt [13]. Effekte wie die Verkürzung der Lebensdauer angeregter Zustände [20] oder Fluoreszenzlöschung (*fluorescence quenching*) [76] sind die Folge. Die Natur der Multiexzitoneneffekte wird in der Literatur auf unterschiedliche Art und Weise beschrieben. Eine Vorstellung geht davon aus, daß in einem Pigmentpool an verschiedenen Orten zwei Exzitonen erzeugt werden, die sich unabhängig voneinander durch Hoppingprozesse bewegen. Im Falle eines Aufeinandertreffens erfolgt eine Annihilation, d.h. die strahlungslose Vernichtung eines Exzitons. Man unterscheidet dabei zwischen Singulett-Singulett- und Singulett-Triplett-Annihilation [86]. Eine ausführliche Diskussion von Annihilationsprozessen und deren Auswirkung auf die Fluoreszenzausbeute und die nichtlineare Transmission im LHC II erfolgt in [75].

Von den zuvor beschriebenen Prozessen zu unterscheiden ist die Mehrfachanregung eines einzelnen Chl in einem Zweistufenprozeß  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_n$ , wie er z.B. als Ursache der Zusatzabsorption auftritt, die bei TA Experimenten um 650 nm beobachtet werden

[11][36]. Die Einbeziehung eines dritten Niveaus in die Mannigfaltigkeit der exzitonischen Zustände eines Chl a/Chl b-Dimers erlaubt auch die Erklärung von intensitätsabhängigen Änderungen der TA [71].

Mehrere in TA Experimenten beobachtete Zeitkonstanten wurden der Annihilation zugeordnet: 2-3 ps, 12-36 ps und einige 100 ps [7][11][20][89]. Da sich diese Multiexzitoneneffekte auf die Lebensdauer der angeregten Zustände auswirken, ist ebenfalls eine Beeinflussung der Phasenrelaxationszeit zu erwarten. Betrachtet man in Abb. 48 den spektralen Verlauf der Dephasing-Rate  $(T_2^B)^{-1}$ , d.h. des reziproken Wertes der Phasenrelaxationszeit  $T_2^B$ , so stellt man im Chl a-Bereich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum fest. Die beiden anderen Zeitdomänen A und C zeigen kein derartiges Verhalten. Auch im Chl b-Bereich der Komponente B ist ein gleichartiger Effekt nicht zu beobachten. Die Maxima von Absorption und Dephasing-Rate liegen jeweils bei  $\approx 675$  nm.  $T_2^B$  erreicht an dieser Stelle einen Wert von 5.8 ps, was mit der kurzen Annihilationszeitkonstante von 2-3 ps aus TA Experimenten korrespondiert.

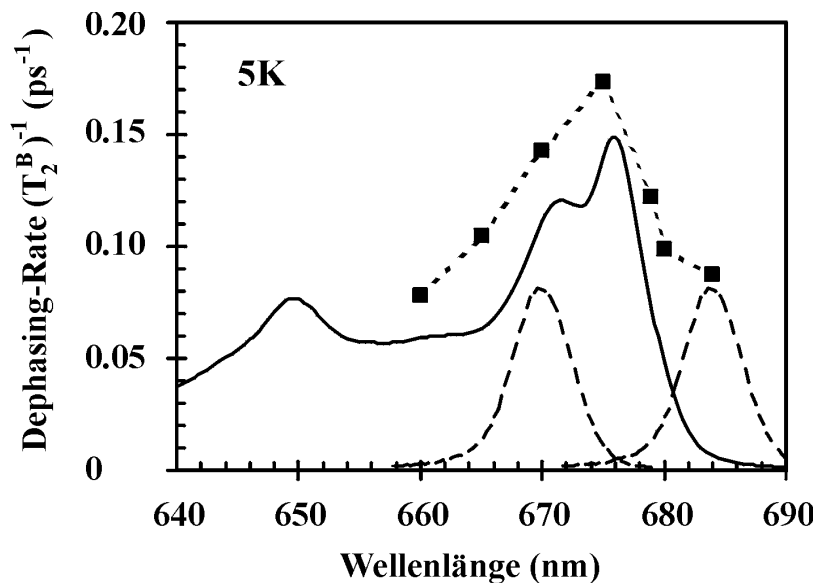


Abb. 48: Absorptionsspektrum des solubilisierten LHC II bei 5K (durchgezogene Linie) und zwei ausgewählte Spektren der Anregungsimpulse bei 760 und 684 nm (gebrochene Linien). Die Rechtecke markieren das spektrale Verhalten der Dephasing-Rate  $(T_2^B)^{-1}$  im Bereich der Chl a Absorption von 660 bis 685 nm.

Die relative Amplitude  $A_{\text{rel}}^B$  folgt nicht so unmittelbar der Absorption. Sie steigt erst ab 670 nm signifikant an und erreicht ihr Maximum bei 680 nm, der spektralen Position des tiefsten exzitonischen Zustandes (siehe Abb. 47 auf Seite 88). Dieses Verhalten ist plausibel, da die tiefsten Zustände die längste Lebensdauer besitzen und somit die Wahrscheinlichkeit für eine Exziton-Exziton-Annihilation besonders groß ist.

Tab. 3: Totale Phasenrelaxationszeiten und relative Amplituden (in Klammern) für verschiedene Anregungswellenlängen bei 5 K. Die rechte Spalte enthält zum Vergleich einige Literaturdaten für Phasenrelaxations- und Energietransferzeiten bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen (in Klammern) unter Angabe der verwendeten experimentellen Methode. Phasenrelaxationszeiten sind kursiv fett gedruckt. (Abkürzungserklärung der Meßmethoden am Tabellenende)

$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$T_2^{\text{A}}$ (ps)	$T_2^{\text{B}}$ (ps)	$T_2^{\text{C}}$ (ps)	$T_2$ - bzw. $T_1$ -Zeiten aus der Literatur
640	1.3 (94%)	4.1 (6%)		310 fs, 1 ps, 14 ps, 55 ps, 660 ps, 4.2 ns (12K) [13] <sup>MF-TA</sup>
645	1.7 (76%)	8.2 (24%)		145-160 fs, 3-7 ps (RT) [11] <sup>2F-TA</sup>
650	1.1 (84%)	5.8 (16%)		0.31 ps, 2.6 ps (77K) [89] <sup>1F-TA</sup> 0.18 ps, 1.5 ps (277K) [1] <sup>TG</sup> 175 fs, 625 fs, 5 ps (RT) [20] <sup>MF-TA</sup> 0.62 ps, 12 ps, > 200 ps (649 nm, 77K) [89] <sup>MF-TA</sup>
655	1.1 (76%)	6.2 (24%)		
660	0.58 (85%)	13 (15%)		2.4 ps, 12 ps, > 200 ps (661 nm, 77K) [89] <sup>MF-TA</sup>
665	0.43 (87%)	9.6 (13%)		120 fs, 7.5 ps, 135 ps, 3.4 ns (663 nm, 77K) [35] <sup>MF-TA</sup>
670	0.53 (85%)	7.0 (15%)	41 (<1%)	320 fs, 4 ps (277K) [1] <sup>TG</sup> 350 fs, 3 ps, 6 ps (277K) [1] <sup>3PE-PS</sup> 280 fs, 11.5 ps, 160 ps, 3.4 ns (669 nm, 77K) [35] <sup>MF-TA</sup> 750 fs, 11 ps, 215 ps (672 nm, 77K) [35] <sup>MF-TA</sup> 240 fs, 18 ps, > 0.5 ns (672 nm, 77K) [89] <sup>MF-TA</sup>
675	0.60 (36%)	5.8 (58%)	40 (6%)	<b><math>T_2(4.2 \text{ K}) = 12 \text{ ps}</math></b> [64] <sup>HB</sup>
679	0.62 (6%)	7.8 (64%)	44 (30%)	<b><math>T_2(4.2 \text{ K}) = 100 \text{ ps}</math></b> [64] <sup>HB</sup> 450 fs, 7.3 ps, 120 ps, 3.4 ns (678 nm, 77K) [35] <sup>MF-TA</sup>
680		10 (78%)	135 (22%)	2.9 ps, 17 ps (77K) [89] <sup>1F-TA</sup> 1.9 ps, 20 ps, > 1 ns (682 nm, 77K) [89] <sup>MF-TA</sup> 450 fs, 60 ps, 3.4 ns (682 nm, 77K) [35] <sup>MF-TA</sup> <b><math>T_2(4.7 \text{ K}, 681\text{-}682 \text{ nm}) = 150 \text{ ps}</math></b> [64] <sup>HB</sup>
684		11 (49%)	346 (51%)	
685		7.6 (61%)	206 (39%)	

<sup>1F-TA</sup> einfarbige transiente Absorption, <sup>2F-TA</sup> zweifarbige transiente Absorption

<sup>MF-TA</sup> mehrfarbige transiente Absorption (mit Kontinuum), <sup>TG</sup> transientes Gitter,

<sup>3PE-PS</sup> Dreipuls-Photonenecho Peakshift, <sup>HB</sup> Hole-Burning

### Der Wellenlängenbereich von 680 bis 690 nm

Das Photonenecho bei 680 nm wird stark durch die Eigenschaften der tiefsten exzitonischen Zustände des LHC II bestimmt. Es werden zwei Phasenrelaxationszeiten beobachtet:  $T_2^B = 10$  ps (78%) und  $T_2^C = 135$  ps (22%). Die lange Komponente C wächst mit zunehmender Wellenlänge stark an und erreicht bei 684 nm ihr Maximum sowohl bezüglich der Zeit ( $\approx 350$  ps) als auch bezüglich der relativen Amplitude (50%). Bei Wellenlängen oberhalb 685 nm findet kaum noch resonante Anregung statt, so daß das schwache Vierwellenmischungssignal keine Informationen mehr über den LHC II liefert. Die Response beschränkt sich auf das Kohärenz-Artefakt, daher wird auf eine Darstellung der Ergebnisse für  $\lambda > 685$  nm verzichtet. Der steile Anstieg der Phasenrelaxationszeit  $T_2^C$  um 680 nm (Abb. 47, links unten) zeugt von einer sehr großen spektralen Empfindlichkeit der  $T_2$ -Zeit in diesem Bereich. Diese Beobachtung deckt sich mit Resultaten von Hole-Burning Experimenten [64]. Während 2PE-Daten  $T_2$ -Zeiten von 44 ps (679 nm) und 135 ps (680 nm) liefern, ergibt HB Zeiten von 40 ps (678 nm) und 100 ps (679 nm). Die beobachteten Werte stimmen im Prinzip gut überein, allerdings tritt scheinbar eine Wellenlängenverschiebung von  $\approx 1$  nm auf. Deren Ursache wird verständlich, wenn die nicht zu vernachlässigende spektrale Breite der fs-Anregungsimpulse von  $\Delta\lambda \approx 6$  nm berücksichtigt wird (siehe Abschnitt 3.1.2.1 auf Seite 49 sowie Abb. 48). Im Falle einer derart starken spektralen Abhängigkeit der  $T_2$ -Zeit kann man durch 2PE-Experimente mit relativ breiten fs-Impulsen nur einen gemittelten Wert für  $T_2$  erhalten, im Gegensatz zum schmalbandigen Hole-Burning. Der Einschluß kürzerer Relaxationszeiten führt dazu, daß 2PE-Daten bei gleicher Mittenwellenlänge eine kleinere  $T_2$ -Zeit ergeben als HB. So ist es auch verständlich, daß die längste gemessene Phasenrelaxationszeit bei 684 nm beobachtet wird, denn wie das Spektrum der Anregungsimpulse in Abb. 48 auf Seite 93 zeigt, werden erst bei einer Mittenwellenlänge von 684 nm ausschließlich die energetisch tiefsten Zustände oberhalb 677 nm angeregt. Bei kleineren Wellenlängen werden auch andere Zustände angeregt, die eine deutliche Lebensdauerverkürzung durch Energietransfer zeigen.

## 4.2.5 Die Temperaturabhängigkeit der Phasenrelaxationszeit bei 680 nm

### 4.2.5.1 Experimentelle Ergebnisse

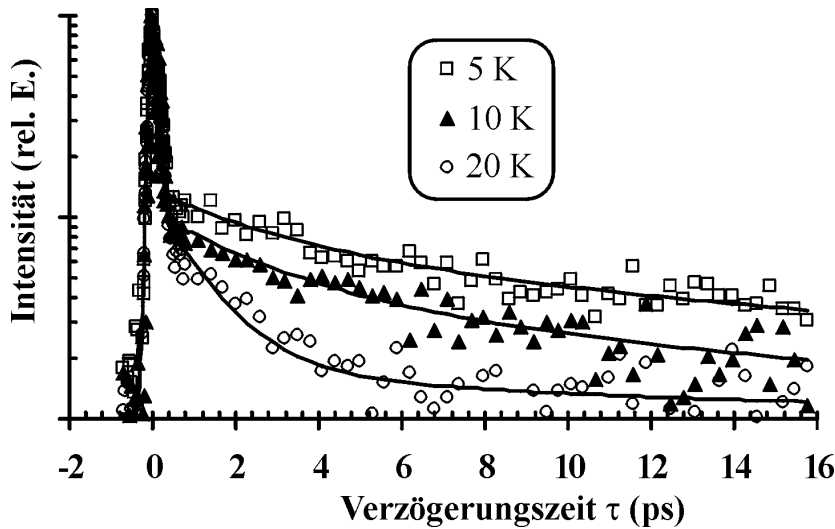


Abb. 49: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Zweipuls-Photonenechos bei 680 nm für ausgewählte Temperaturen als Funktion der Verzögerungszeit, normiert auf das Signalmaximum. (aufgenommen mit der untergrundfreien integralen Meßmethode)

Die Temperaturabhängigkeit des Photonenechos liefert wichtige zusätzliche Informationen über die totale Phasenrelaxationszeit  $T_2$ . Durch das verschiedenartige Verhalten von reiner Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$  und Energierelaxationszeit  $T_1$  gegenüber Temperaturänderungen werden Rückschlüsse über die Ursachen der Phasenerstörung möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde dabei besonderes Augenmerk auf den spektralen Bereich der tiefsten exzitonischen Zustände des LHC II gelegt. Daher wurde für diese Experimente die Anregungswellenlänge bei 680 nm fixiert und das integrierte Zweipuls-Photonenecho bei verschiedenen Temperaturen (5, 10, 20, 40, 60, 90 und 300 K) gemessen. Die in Abb. 49 dargestellten Meßreihen wurden mit der untergrundfreien Meßmethode aufgenommen.

Anhand der Resultate bei den drei niedrigsten Temperaturwerten ist deutlich zu erkennen, wie das Photonenechosignal auf ein Ansteigen der Temperatur reagiert. Der auffälligste Effekt ist eine Verringerung der Abklingzeit des Photonenechos. Die immer kürzer werdende Abklingzeit hat zur Folge, daß, bezogen auf eine feste Verzögerung, die absolute Intensität des Photonenechos mit zunehmender Temperatur stark abnimmt. Wie schon für die Ergebnisse der wellenlängenabhängigen Experimente bei 5 K festgestellt wurde, ist es auch bei den in Abb. 49 dargestellten temperaturabhängigen Kurven nicht möglich, den Verlauf durch einen monoexponentiellen Zusammenhang zu beschreiben. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit lieferte die untergrundfreie Meßmethode nur bis 40 K



verwertbare Resultate. Generell verschlechterte sich das Signal-Rausch-Verhältnis mit steigender Temperatur (Abb. 50), so daß auch die Zuverlässigkeit der Resultate bei höheren Temperaturen geringer wurde und der Fehler bis auf 40% anstieg.

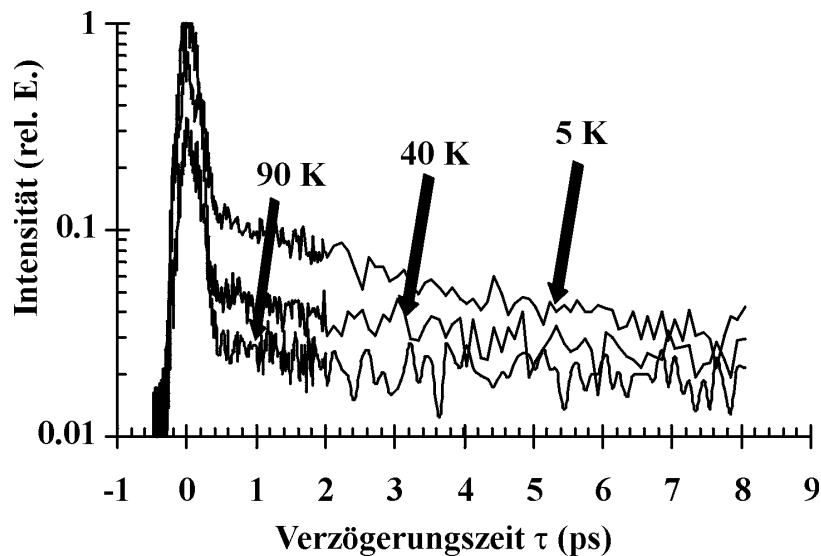


Abb. 50: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Zweipuls-Photonenechos bei 680 nm als Funktion der Verzögerungszeit für ausgewählte Temperaturen, normiert auf einen identischen Rauschpegel von 0.01. (aufgenommen mit der direkten integralen Meßmethode)

#### 4.2.5.2 Ergebnisse der Datenanalyse und Diskussion

Wie anhand der Abb. 49 zu erkennen ist, nimmt die Phasenrelaxationszeit bei 680 nm mit steigender Temperatur deutlich ab. Die Datenanalyse zeigt, daß beide beobachteten Komponenten B und C von der Abnahme betroffen sind. Die Tab. 4 faßt die Resultate der Anpassung auf Grundlage des im Abschnitt 4.2.3.1 dargestellten Modells zusammen. Abb. 51 zeigt die entsprechenden inversen Phasenrelaxationszeiten oder, mit anderen Worten, die Dephasing-Raten. Aufgrund der geringen Intensität des Photonenechos bei höheren Temperaturen konnte die Komponente B, deren relative Amplitude mit wachsender Temperatur abnimmt, oberhalb von 60K nicht mehr nachgewiesen werden. Der funktionale Zusammenhang von Temperatur und relativer Amplitude  $A_{\text{rel}}^{\text{B}}$  läßt sich gut durch ein Exponentialgesetz annähern (siehe Abb. 51 links, eingefügtes Diagramm). Es kann insgesamt festgestellt werden, daß die *absolute* Amplitude beider Komponenten mit wachsender Temperatur abnimmt, bei der Komponente B stärker als bei C, was zu der zuvor erwähnten exponentiellen Abhängigkeit von  $A_{\text{rel}}^{\text{B}}(T)$  führt. Weitergehende Aussagen über die absolute Amplitude sind anhand der vorliegenden Daten nicht möglich, da dieser Wert zu stark von den konkreten Versuchsbedingungen, insbesondere dem Rauschpegel, abhing.

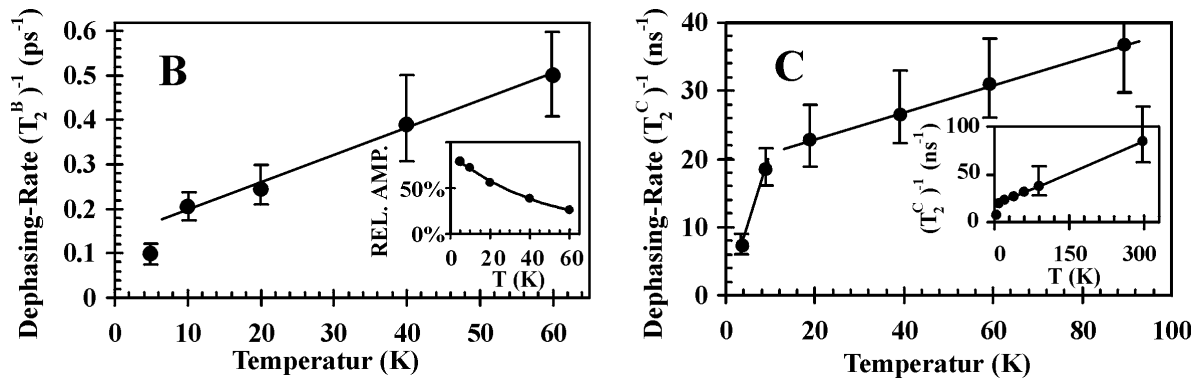


Abb. 51: Dephasing-Raten  $(T_2^B)^{-1}$  und  $(T_2^C)^{-1}$  als Funktion der Temperatur. Das eingefügte Diagramm auf der linken Seite zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Amplitude von  $T_2^B$ . Das eingefügte Diagramm auf der rechten Seite stellt  $(T_2^C)^{-1}$  in einem erweiterten Temperaturbereich dar.

Man erkennt bei beiden Komponenten oberhalb von 20K eine lineare Abhängigkeit der Dephasing-Rate von der Temperatur, wie sie für die Bose-Einstein-Verteilung im Grenzfall hoher Temperaturen ( $kT \gg \hbar\nu$ ) typisch ist. Der Anstieg ist relativ gering, aber trotzdem deutlich stärker als bei der Temperaturabhängigkeit von  $(T_1)^{-1}$ , wie Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauer zeigen [26][79]. Die Lebensdauer der fluoreszierenden Zustände beträgt bei Raumtemperatur 4.3 ns und variiert bei einer vergleichbaren Temperaturniedrigung höchstens um einen Faktor von  $\approx 2$ .

Tab. 4: Totale Phasenrelaxationszeiten und relative Amplituden (in Klammern) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregungswellenlänge beträgt 680 nm.

T (K)	5	10	20	40	60	90	300 (RT)
$T_2^B$ (ps)	10 (78%)	4.9 (72%)	4.1 (56%)	2.6 (38%)	2.0 (26%)	-	-
$T_2^C$ (ps)	135 (22%)	54 (28%)	44 (44%)	38 (62%)	32 (74 %)	27	12

Eine Überprüfung des Trends bei Raumtemperatur bestätigte den linearen Zusammenhang von Dephasing-Rate und Temperatur (siehe eingefügte Diagramm in Abb. 51 rechts). Das ist bemerkenswert, da aufgrund der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit des effektiven Absorptionskoeffizienten bezüglich des Anregungsimpuls-Spektrums [91] und des Überschreitens der Glas temperatur auch ein anderes Ergebnis vorstellbar wäre. Eine derartige Temperaturabhängigkeit der totalen Phasenrelaxationszeit kann durch Energietransfer in Richtung höherer Zustände (*uphill energy transfer*) hervorgerufen werden, was einer Absorption von Phononen entspricht. Der lineare Zusammenhang ergibt sich aus der Proportionalität von mittlerer Phononenanzahl und der Temperatur im Fall  $kT \gg \hbar\nu$ .

Unterhalb von 20K nimmt die Dephasing-Rate  $(T_2^C)^{-1}$  stark ab, die Kurve zeigt einen deutlichen Knick. Dieses Phänomen deutet sich auch bei der Komponente B an, ist dort allerdings weniger stark ausgeprägt. Der markante Wechsel in der Temperaturcharakteristik bei 20K ist in guter Übereinstimmung mit HB Resultaten. Diese ergaben bei 680 nm eine relativ schwache Elektron-Phonon-Kopplung, die durch eine mittlere Phononenfrequenz von  $15\text{ cm}^{-1}$  [65] charakterisiert ist. Das entspricht einer kritischen Temperatur von 22K.

Bei derart tiefen Temperaturen ist ein Aufwärtstransfer der Energie nicht mehr möglich, da die erforderliche zusätzliche Energie, die von den Schwingungsmoden geliefert wird [91], fehlt. Das führt dazu, daß zunehmend die reine Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$  das Verhalten der Phasenrelaxation bestimmt. Für die Temperaturabhängigkeit von  $(T_2)^{-1}$  im Bereich unterhalb 20K wird ein  $T^{1.3}$  Gesetz erwartet, wie es für die homogene Linienbreite  $\Gamma$  sowohl im LHC II [65] als auch in einer Reihe organischer Gläser [93] gefunden wurde (laut Gl. 20 auf Seite 27 sind  $(T_2)^{-1}$  und  $\Gamma$  direkt proportional). Die 2PE-Daten der vorliegenden Untersuchung sind jedoch nicht ausreichend, um die Gültigkeit des  $T^{1.3}$  Gesetzes zu überprüfen. Sie stehen allerdings auch nicht im Widerspruch zu dieser Beziehung.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse der wellenlängen- und temperaturabhängigen Photonenecho-Experimente liefern ein systematisches Bild von der Phasenrelaxation im LHC II unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen. Die Bedeutung dieser Resultate für die Funktionalität des Antennenkomplexes wird im Kapitel 6 diskutiert. Zuvor werden jedoch die Ergebnisse der inkohärenten einfarbigen Pump-Test-Experimente vorgestellt, deren Einbeziehung in die Diskussion eine zuverlässigere Beurteilung des Einflusses von  $T_1$  auf die totale Phasenrelaxation erlaubt.

## 5 Einfarbige Pump-Test-Experimente am LHC II

### 5.1 Einleitende Bemerkungen

Pump-Test-Experimente stellen die am häufigsten genutzte Methode zur Untersuchung der Kinetik des Energietransfers im LHC II dar. Die zahlreichen Studien auf diesem Gebiet führten zu einer Reihe von Veröffentlichungen [11][13][20][32][35][44][45][51][89]. Unter anderem durch die Anwendung der globalen Analyse wurde eine Reihe von Zeitkomponenten gefunden: 150 bis 310 fs, 600 bis 800 fs, 1 bis 6 ps, 10 bis 30 ps sowie Komponenten von mehreren hundert ps bis einige ns. Diese Vielfalt an Zeiten spiegelt die verschiedensten Prozesse wider, von der primären Anregung über den räumlichen Energietransfer, der eng mit einer Energierelaxation verbunden ist, bis hin zur Thermalisierung. Die Ergebnisse dieser Studien hatten einen wesentlichen Anteil an der Entwicklung des Verständnisses von der Funktionsweise des LHC II. Eine bisher noch offene Frage blieb die Rolle von kohärenten Prozessen beim Energietransfer, insbesondere zwischen den eng benachbarten Chl a/Chl b Paaren. Während einige Arbeitsgruppen die Kinetik des Energietransports durch inkohärenten Förster-Transfer im Sinne eines „Hüpfens“ (*hopping*) erklären [35], zeigen quantenmechanische Simulationen [68][69][70], daß die exzitonische Kopplung zwischen eng benachbarten Chl a/Chl b Molekülen vor allem durch die Umverteilung der Oszillatorstärke eine wichtige Rolle spielt. Neben Absorptions- und CD-Spektren konnte auch die Intensitätsabhängigkeit von PT-Experimenten in dem exzitonischen Modell erklärt werden. Diese Studien zeigen, daß bei höheren Anregungsintensitäten Multiexzitoneneffekte eine entscheidende Rolle spielen [71]. Dadurch werden die kinetischen Parameter intensitätsabhängig, was die Interpretation der experimentellen Daten erschwert. In den meisten veröffentlichten Arbeiten zur transienten Absorption bemüht man sich daher, derartige Effekte durch möglichst geringe Anregungsintensitäten zu vermeiden. Damit sind diese Resultate aber nur beschränkt für einen Vergleich mit den Photonenecho-Ergebnissen dieser Arbeit geeignet, da die 2PE-Experimente eine relativ hohe Anregungsintensität erfordern.

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen der einfarbigen transienten Absorption war es, die Photonenecho-Studien um vergleichbare Pump-Test-Messungen zu ergänzen, um die Hypothesen über die Quelle der beobachteten Phasenrelaxationszeiten zu stützen. Weiterhin sollten bestehende quasi-stationäre Absorptionsstudien [12][36][75][76] durch Untersuchungen in der Zeitdomäne ergänzt werden. Die einfarbigen Pump-Test-

Messungen wurden im Bereich der  $Q_y$ -Absorptionsbande von 640 bis 685 nm durchgeführt, wobei im Gegensatz zu den meisten bislang veröffentlichten TA-Studien bewußt eine höhere Anregungsintensität gewählt wurde. Die schwache Abhängigkeit der Energietransferzeiten von der Temperatur [13][26] erlaubt den Vergleich der Ergebnisse der transienten Absorption bei Raumtemperatur mit den Tieftemperaturmessungen des Photonenechos.

Zusätzlich wurde speziell bei einer Wellenlänge von 640 nm die zeitliche Entwicklung der Besetzung der Anregungszustände während des Pumpimpulses durch eine Linienformanalyse der zeitlich hoch aufgelösten transienten Absorption untersucht.

## **5.2 Material und Methoden**

### **5.2.1 Die LHC II-Proben**

Die Präparation der Proben entsprach der im Abschnitt 4.1.5 Seite 73 geschilderten Prozedur. Obwohl bei den Raumtemperaturmessungen keine Zugabe von Glycerol erforderlich gewesen wäre, wurde derselbe Puffer wie für die Tieftemperaturmessungen benutzt, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Gesamt-Chl-Konzentration betrug 0.2 mg/ml. Daraus ergab sich bei Raumtemperatur eine optische Dichte von 0.96 im Absorptionsmaximum der  $Q_y$ -Bande bei 676 nm (vergleiche Abb. 4 auf Seite 16).

### **5.2.2 Der Meßaufbau**

Zur Messung der transienten Absorption diente der in Abb. 52 dargestellte Aufbau für einfarbige Pump-Test-Experimente. Der vom OPG/OPA kommende Laserstrahl wurde durch einen Strahlteiler in Pump- und Teststrahl geteilt. In der gewählten Konfiguration wurde der Vorlauf des Pumpimpulses variiert, der Testimpuls behielt seine zeitliche Position bei. Der Pumpstrahl durchlief dazu die Verzögerungsstrecke VS1, die rechnergestützt über einen Präzisionslinearverstärker (M-155, Physik Instrumente GmbH) angesteuert werden konnte. Die Reproduzierbarkeit der absoluten Positionierung war besser als 1  $\mu\text{m}$ . Eine sehr hohe Auflösung von 0.06  $\mu\text{m}$  ermöglichte eine Einstellung der Vorlaufzeit mit Schrittweiten von weniger als einer Femtosekunde.

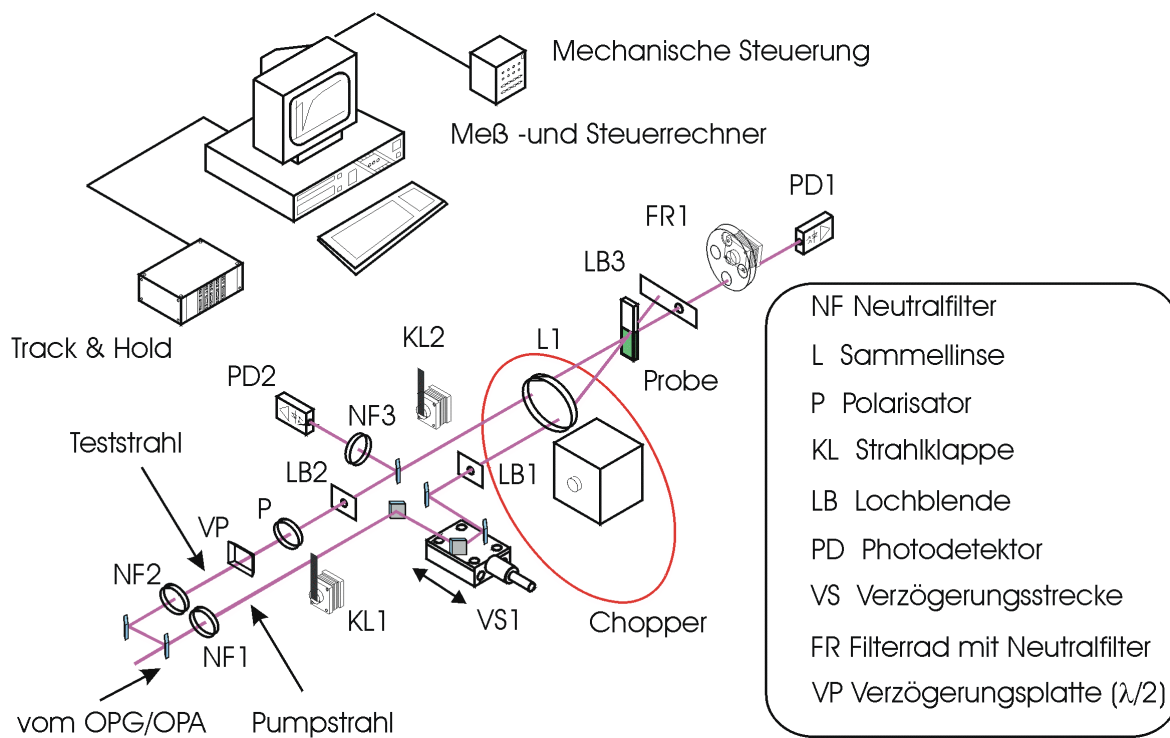


Abb. 52: Meßaufbau für einfarbige Pump-Test-Messungen

Der Testimpuls wurde durch den Neutralfilter NF2 abgeschwächt, so daß er höchstens 0.5% der Intensität des Pumpimpulses aufwies. Dessen Intensität konnte mit einem variablen Neutralfilter NF1 geändert werden. Die  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte VP und der mit einer Winkelskala versehene Polarisator P ermöglichten es, den Winkel zwischen Pump- und Teststrahlpolarisation auf  $\cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54.7^\circ$  einzustellen. Bei diesem Wert, dem sogenannten magischen Winkel, werden Anisotropieeffekte unterdrückt. Von dem abgeschwächten Teststrahl wurde das Referenzsignal abgeteilt und dem Photodetektor PD2 zugeführt. Sämtliche Meßwerte wurden vor ihrer weiteren Verarbeitung durch das Referenzsignal dividiert. Pump- und Teststrahlen wurden vom Chopper moduliert (vergleiche Abschnitt 3.2.3, Seite 57) und durch die Linse L1 auf die Probe fokussiert. Hinter der Probe befand sich eine Lochblende, so daß außer dem Testimpuls möglichst wenig Streulicht vom Pumpimpuls auf den Photodetektor gelangte.

Auch wenn sich die Fourier-Methode wegen der Probleme bei der Vorzeichenbestimmung für Pump-Test-Messungen weniger eignet (siehe Abschnitt 3.2.4), so ist der Chopper trotzdem unverzichtbar. Der schnelle Wechsel der Impulsmuster ermöglicht eine sichere Bestimmung der Streulichtanteile sowie der gepumpten und ungepumpten Transmission, da bei dieser Methode die Meßergebnisse weniger von den Laserschwankungen auf der Sekundenzeitskala beeinflußt werden (siehe Abb. 24 Seite 29).

### 5.2.3 Die Datenanalyse

Die Daten wurden sowohl für jede Wellenlänge separat als auch durch globale Analyse in dem gesamten Wellenlängenbereich ausgewertet. Die Zielfunktion war eine Summe aus Exponentialfunktionen  $A_i \cdot \exp(-\tau/T_i)$ . Die Abklingzeiten wurden durch Entfaltung aus den experimentellen Daten extrahiert, wobei die Optimierung hinsichtlich der kleinsten Fehlerquadratsumme erfolgte. Zur Bestimmung der Apparatefunktion dienten unabhängige Autokorrelationsmessungen. Wie die Ergebnisse zeigten, konnte der zeitliche Verlauf der Pumpimpulsintensität über 3 Größenordnungen hinweg sehr gut durch eine Gaußfunktion beschrieben werden. Sämtliche Rechnungen erfolgten mit selbst entwickelten Programmen unter Verwendung der Programmiersprache Delphi (Borland International).

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Wellenlängenabhängigkeit der Abklingzeiten erfolgte für Messungen mit Femtosekundenauflösung bei 640 nm eine Linienformanalyse der transienten Absorption im Bereich des Pumpstrahls. Dafür wurden die zeitabhängigen Lösungen eines Bilanzgleichungssystems in eine Optimierungsprozedur einbezogen. In diese Rechnung floß die durch Autokorrelationsmessung unabhängig bestimmte Dauer von Pump- und Testimpuls als feststehender Parameter ein. Weitere feste Parameter waren die Fluoreszenzlebensdauer sowie der Absorptionsquerschnitt für die Grundzustandsabsorption, der sich aus der Konzentration der absorbierenden Pigmente  $N$ , der optischen Dichte  $OD$  im linearen Grenzfall und der Küvettendicke  $d$  entsprechend Gl. 39 ergibt.

$$\sigma_{01} = \frac{OD \cdot \ln 10}{N \cdot d} \quad \text{Gl. 39}$$

Es muß darauf hingewiesen werden, daß gerade während der Anregung mit fs-Impulsen kohärente Prozesse eine Rolle spielen können, so daß anstelle des Bilanzgleichungssystems eher eine quantenmechanische Rechnung angebracht wäre. Da es sich bei dieser Analyse jedoch lediglich um einen Randaspekt dieser Arbeit handelt, wurde auf eine aufwendigere Auswertung verzichtet.

## 5.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 Wellenlängenabhängigkeit der transienten Absorption

Die einfarbigen Pump-Test-Messungen wurden in demselben Wellenlängenbereich wie die Photonenecho-Experimente durchgeführt (640 bis 685 nm, Schrittweite 5 nm). Es erfolgten Messungen in Zeitfenstern von wenigen ps bis maximal 600 ps. Alle zu einer Wellenlänge gehörenden Daten mit verschiedenen Zeitfenstern wurden mit demselben Satz an Zeitkomponenten und Amplitudenverhältnissen angepaßt. Abb. 53 zeigt die transiente Absorption bei ausgewählten Wellenlängen. Die Pumpintensität wurde jeweils so gewählt, daß die maximale Absorptionsänderung in etwa konstant bei 1.2 bis 1.5% blieb. Unter dieser Voraussetzung ergaben sich je nach Wellenlänge Pumpintensitäten zwischen  $5 \times 10^{14}$  und  $5 \times 10^{15}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$   $\text{Impuls}^{-1}$ . Durch die an den Absorptionskoeffizienten angepaßten Intensitäten bleibt die Anzahl der absorbierten Photonen relativ unabhängig von der Pumpwellenlänge, was eine bessere Vergleichbarkeit der Resultate gewährleistet.

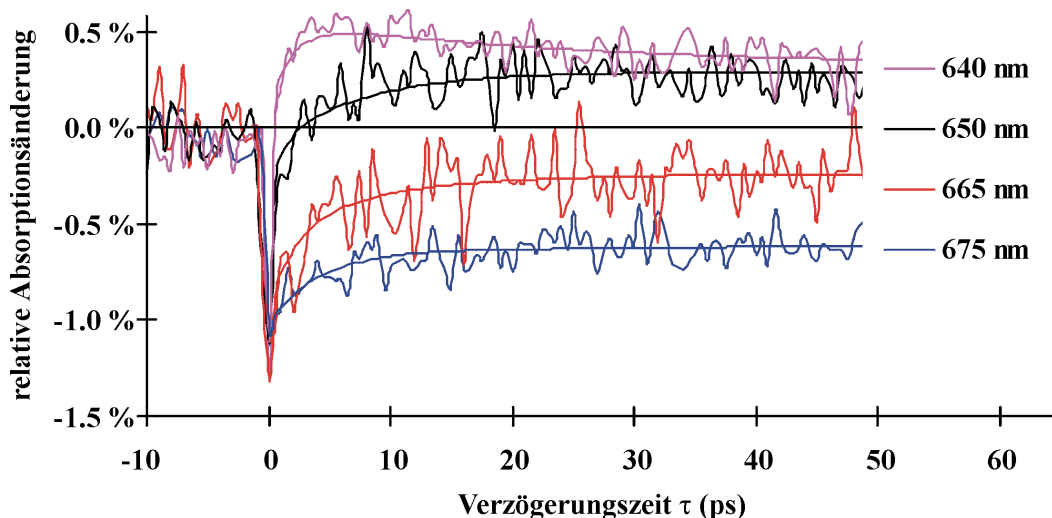


Abb. 53: Relative Absorptionsänderung als Funktion der Verzögerungszeit bei ausgewählten Wellenlängen.

Alle Kurven sind im Bereich des Pumpimpulses ( $\tau \approx 0$  ps) durch ein Ausbleichen charakterisiert. Der weitere Verlauf ist stark wellenlängenabhängig. Während die Kurven für  $\lambda \leq 660$  nm nach dem Ausbleichen durch Grundzustandsentleerung und stimulierter Emission eine Zusatzabsorption zeigen ( $\Delta\alpha > 0$ ), bleibt es für die höheren Wellenlängen bei einer negativen Absorptionsänderung.

Der Verlauf der transienten Absorption zeigt bei allen untersuchten Anregungswellenlängen ein multiexponentielles Verhalten. Die Thermalisierung der Anregungsenergie erfolgt deutlich unter Beteiligung mehrerer Zeitkomponenten.



Bei separater Auswertung der einzelnen Wellenlängen sind für eine zufriedenstellende Anpassung mindestens drei Komponenten erforderlich, bei Wellenlängen  $\geq 680$  nm genügen zwei (siehe Tab. 5). Die ermittelten Abklingzeiten lassen sich grob in 5 Zeitbereiche (A bis E) einteilen: 150-260 fs, 1-10 ps, 10-40 ps, 100-200 ps und  $>600$  ps.

Tab. 5: Zeitkomponenten der transienten Absorption bei separater Auswertung der einzelnen Wellenlängen.  
\* 4300 ps war die obere Grenze des zulässigen Variationsbereiches für die Abklingzeiten.

Wellenlänge	Komponenten	T <sub>A</sub> (ps)	T <sub>B</sub> (ps)	T <sub>C</sub> (ps)	T <sub>D</sub> (ps)	T <sub>E</sub> (ps)
640 nm	3	0.16	1.1			650
645 nm	3	0.16	9.0		110	
650 nm	3	0.17	4.6			4300*
655 nm	3	0.15	4.5		180	
660 nm	3	0.16	3.9		200	
665 nm	3	0.26	4.7			4300*
670 nm	3	0.24		14		1000
675 nm	3	0.15	4.8			1200
680 nm	2			40		810
685 nm	2			30		980

Um einen Überblick über die Relevanz der in verschiedenen Zeitbereichen ablaufenden Relaxations- und Transferprozesse zu erlangen, wurde eine globale Analyse durchgeführt. Dazu wurden Meßreihen verschiedener Zeitfenster und Wellenlängen mit demselben Satz an Abklingzeiten angepaßt, die Amplituden blieben variabel. Dabei wurde in Kauf genommen, daß die in Tab. 5 angegebenen Zeiten zwangsläufig aneinander angeglichen werden. Diese Prozedur ermöglicht es, das spektrale Verhalten der Amplituden und damit die Relevanz der Prozesse in den jeweiligen Zeitbereichen zu untersuchen. Die Resultate einer derartigen Analyse lassen sich in einem Amplitudenspektrum (*decay associated spectrum*, DAS) veranschaulichen. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß ein Amplitudenspektrum aus einfarbigen Pump-Test-Messungen aufgrund der speziellen Anregungsbedingungen nicht vergleichbar ist mit den häufig verwendeten DAS aus mehrfarbigen TA-Untersuchungen (z.B. in Ref. [13]), in denen die Anregung bei einer festen Wellenlänge erfolgt und ein Weißlicht-Kontinuum als Testimpuls verwendet wird.

Eine befriedigende Anpassung der Meßwerte erfordert mindestens vier Komponenten. Die globale Analyse ergab Zeitkonstanten von 210 fs, 4.0 ps, 31 ps und 1.1 ns. Dabei wird die in Tab. 5 aufgeführte Komponente  $T_D$  offensichtlich aufgrund ihres geringen Beitrags unterdrückt. Der entsprechende Anteil wird auf die beiden Komponenten 31 ps und 1100 ps umgelegt, ohne daß es zu gravierenden Differenzen zwischen Meßwerten und Fit kommt. Die Berücksichtigung einer fünften Komponente liefert Zeitkonstanten von 220 fs, 4.8 ps, 22 ps, 180 ps und 1.1 ns. Dadurch verringert sich die Fehlerquadratsumme der globalen Analyse aber nur unwesentlich um 0.6%, während der Schritt von drei zu vier Komponenten eine deutliche Verbesserung um 8.3% ergibt. Daher erfolgt die Diskussion der Ergebnisse auf Grundlage der globalen Analyse mit vier Komponenten.

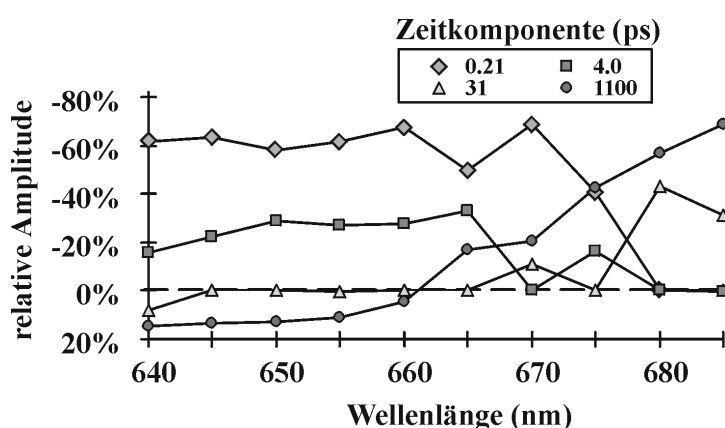


Abb. 54: Amplitudenspektren der Abklingkomponenten (decay associated spectra, DAS) aus der globalen Analyse mit vier Komponenten auf Grundlage der einfarbigen Pump-Test-Experimente. Die Amplituden sind für jede Wellenlänge auf die Summe der Beträge normiert. Das negative Vorzeichen kennzeichnet eine Abnahme der Absorption.

Die Spektren der relativen Amplituden sind in Abb. 54 dargestellt. Dieses Bild verdeutlicht, daß die Komponente  $T_D$  aus Tab. 5 wenig Einfluß hat. Der Wellenlängenbereich von 640 bis 665 nm, in dem sie auftritt, wird durch die beiden schnellen Komponenten von 210 fs ( $\approx 60\%$ ) und 4 ps ( $\approx 30\%$ ) dominiert. Ein herausragendes Ergebnis ist die sehr starke Ähnlichkeit zu den Amplitudenspektren der Phasenrelaxationszeiten in Abb. 47 auf Seite 88. Auch dort dominiert die sub-ps Komponente ( $\approx 80\%$ ) neben einer zweiten von 4 bis 13 ps ( $\approx 20\%$ ). In beiden Bildern bleiben die relativen Amplituden für einen großen Wellenlängenbereich in etwa konstant. Insbesondere die sub-ps Komponenten stimmen im Verlauf sehr gut überein, bis hin zum starken Abfall der Amplitude zwischen 670 und 680 nm. Diese Beobachtung untermauert die Interpretation der kurzen Phasenrelaxationszeiten als Folge des schnellen Energietransfers. Die 31 ps-Komponente erscheint hauptsächlich im Absorptionsbereich

des Chl a und hat ihr Maximum bei 680 nm, also beim tiefsten exzitonischen Zustand [64]. Sowohl das spektrale Verhalten als auch die beobachtete Abklingzeit von einigen 10 ps (z.B. 24 ps in [7]) weisen auf Exziton-Exziton-Annihilation als Ursache hin.

Eine Ausnahme bildet dabei die Wellenlänge 675 nm in Abb. 54. Setzt man an dieser Stelle einen monotonen Verlauf der Amplituden voraus, scheinen hier die Komponenten 4.0 ps und 31 ps vertauscht zu sein. Dieser Effekt hängt möglicherweise damit zusammen, daß hier im Bereich des Absorptionsmaximums eine sehr effiziente Annihilation stattfindet, so daß die kürzere Zeitkonstante an Bedeutung gewinnt. Interessanterweise entspricht der Amplitudenverlauf der 31 ps-Komponente annähernd dem der Phasenrelaxationszeit  $T_2^B$  in Abb. 47 oberhalb 670 nm, was als weiteres Indiz dafür gewertet werden kann, daß die Quelle dieser Phasenrelaxationszeit Multiexzitoneneffekte sind. Der Unterschied in den Zeitkonstanten (31 ps gegenüber 4-13 ps) ist vermutlich die Folge der höheren Intensität der Photonenecho-Experimente, kann aber auch darauf hindeuten, daß die Phasenzerstörung durch Exziton-Exziton-Wechselwirkung auf einer kürzeren Zeitskala erfolgt als eine damit verbundene Energierelaxation. Zeitkonstanten von einigen 10 ps werden jedoch neben der Interpretation als Folge von Annihilationsprozessen auch im Zusammenhang mit dem Energietransfer zwischen verschiedenen LHC II-Monomeren diskutiert [51].

Die lange Komponente von  $> 1$  ns spiegelt letztendlich die Lebensdauer der angeregten Chl a Zustände nach der Equilibrierung wider. Da es sich hierbei um sekundäre Transferprozesse handelt, spielt diese Komponente beim Photonenecho keine Rolle. Das Anwachsen der Amplitude mit zunehmender Wellenlänge ist verständlich, da die Besetzung dieser Zustände einer Boltzmann-Verteilung entspricht [44]. Ausgehend von dieser Population der Chl a-Zustände ist eine Anregungszustandsabsorption möglich, was bei Wellenlängen unterhalb 660 nm zu einer Zusatzabsorption führt. Dieser Effekt macht sich in Abb. 54 durch eine positive Amplitude bemerkbar. Die Fluoreszenzlebensdauer von 4.3 ns [26] wird wegen der Annihilationseffekte nicht erreicht, außerdem wird die Genauigkeit der langen Komponente durch die experimentell bedingte Einschränkung der Verzögerung auf maximal 600 ps begrenzt.

Vergleicht man die vorliegenden Resultate mit Literaturdaten, so stellt man eine gute Übereinstimmung bezüglich der ermittelten Zeitkonstanten fest. Eine Studie zur einfarbigen TA [51] gelangt zu nahezu identischen Zeiten von 2-6 ps, 14-36 ps und einigen

hundert ps, wobei die Meßapparatur keine Auflösung von sub-ps-Komponenten erlaubte. In mehrfarbigen Studien fand man nach globaler Analyse Zeiten von 175 fs, 625 fs, 5 ps und 780 ps [20] bzw. 310 fs, 1 ps, 14 ps, 55 ps, 660 ps und 4.2 ns [13]. Wie bereits erwähnt wurde, sind die entsprechenden Amplitudenverläufe der DAS allerdings nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar, da es sich bei den zitierten Studien um Experimente mit fester Pumpwellenlänge und einem Weißlicht-Kontinuum als Testimpuls handelte. Insofern stellt die Abb. 54 ein Ergebnis dar, das in dieser Form in der Literatur nicht zu finden ist und zusammen mit Abb. 47 sehr gut geeignet ist, die Beziehungen zwischen Phasenrelaxations- und Energierelaxationszeiten zu veranschaulichen.

### 5.3.2 Linienformanalyse der transienten Absorption bei 640 nm

Zeitlich hochauflösende Messungen der transienten Absorption bei einer Anregungswellenlänge von 640 nm zeigen bereits in einem sehr frühen Stadium während der Einwirkung des Pumpimpulses Anzeichen einer Zusatzabsorption (Abb. 55 rechts). Dieses Verhalten wurde bei anderen Wellenlängen nicht beobachtet. Nach einer anfänglichen leichten Zunahme der Absorption erfolgt ein markanter Abfall bis zum stärksten Ausbleichen. Der Abfall der transienten Absorption ist zu steil, um unter Verwendung der unabhängig ermittelten Pump- und Testimpulsbreiten durch ein Zweiniveausystem beschrieben werden zu können (Abb. 55 links).

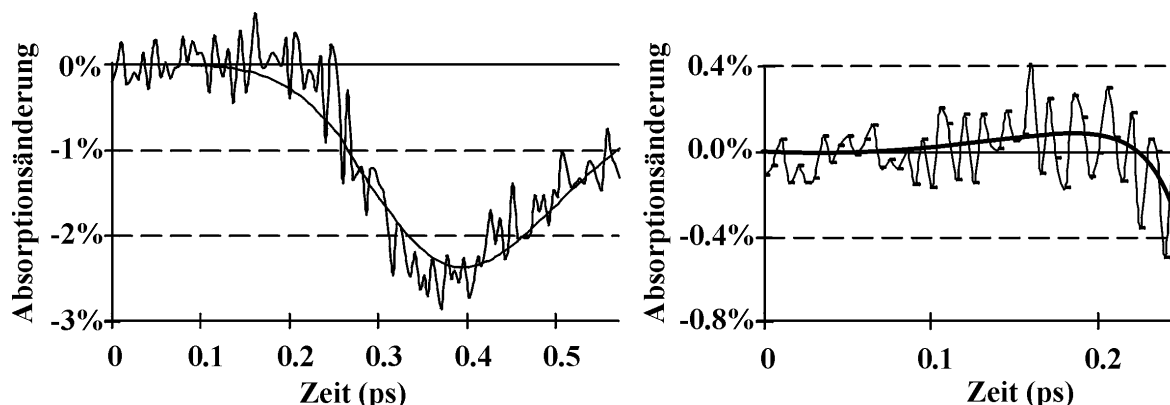


Abb. 55: Hoch aufgelöste transiente Absorption bei 640 nm im Bereich des Pumpimpulses. Die durchgezogene Linie im linken Bild entspricht dem theoretischen Verlauf unter Berücksichtigung eines Zweiniveausystems und der experimentell bestimmten Laserimpulsbreite von 135 fs (FWHM). Die durchgezogene Linie im rechten Bild stellt eine Glättung der Kurve dar.

Eine optimale Anpassung mit frei variierbarer Impulsdauer führt zu unrealistisch kurzen Impulsen von 98 fs Dauer (FWHM). Diese Diskrepanz läßt sich durch die Wirkung eines resonanten Dreiniveausystems während des Anregungsprozesses erklären. Dabei kommen

zwei alternative Ausgangspunkte der Anregungszustandsabsorption in Betracht: entweder Chl a oder Chl b. Es ist einerseits bekannt, daß im LHC II bei Wellenlängen zwischen 640 und 660 nm ausgehend von angeregten Chl a-Zuständen eine Anregungszustandsabsorption erfolgt. Der wirksame Absorptionsquerschnitt ist größer als der der Grundzustandsabsorption [81], was zu einer Zunahme der relativen Absorptionsänderung führt. Diese macht sich unter anderem durch die positive Amplitude der Komponente  $> 1$  ns in Abb. 54 bemerkbar. Bei einer Pumpwellenlänge von 640 nm gibt es prinzipiell zwei Wege, Chl a anzuregen. Zum einen indirekt über den Energietransfer von einem angeregten Chl b, zum anderen aber auch durch die direkte Anregung höherer Chl a-Schwingungszustände. Da der beobachtete Effekt zu einem sehr frühen Stadium auftritt, spielen alle Prozesse, die erst nach einer gewissen Relaxations- bzw. Transferzeit möglich werden, keine Rolle. Daher ist die direkte Anregung höherer Schwingungsniveaus wahrscheinlicher als der indirekte Weg über Chl b. Derartige Übergänge haben allerdings verhältnismäßig geringe Oszillatorstärken, wie auch anhand des Absorptionsspektrums von Chl a in Abb. 3 auf Seite 15 ersichtlich ist. Andererseits liegt die Pumpwellenlänge von 640 nm bereits am Rande der  $Q_y$ -Bande des Chl b, so daß auch dessen Absorption bereits deutlich abnimmt. Somit kann man nicht davon ausgehen, daß bei dieser Wellenlänge die direkte Anregung von Chl a vernachlässigbar ist.

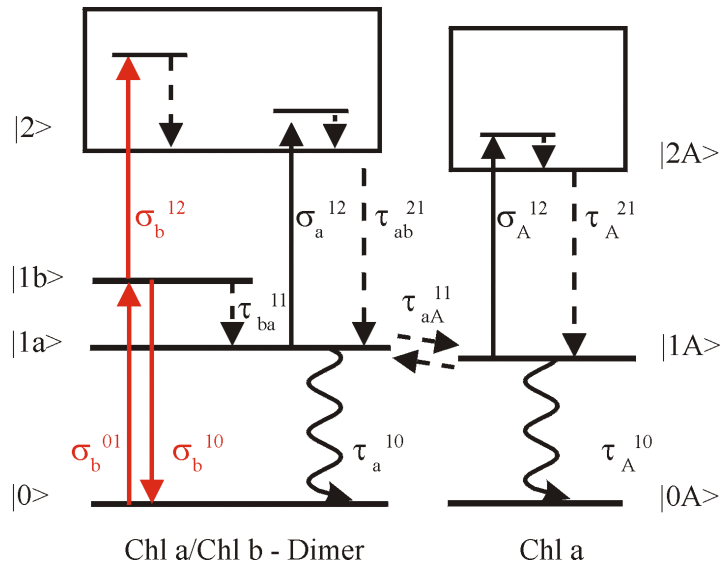


Abb. 56: Termschema zur Beschreibung der transienten Absorption bei 640 nm für höhere Pumpintensitäten. Das Modell beinhaltet Absorption, stimulierte Emission, Anregungszustandsabsorption sowie Transfer- und Relaxationsprozesse (Details siehe Text).

Die zweite Möglichkeit einer Erklärung dieses Effektes ist eine Anregungszustandsabsorption im Chl b. In diesem Fall wäre das Dreiniveausystem von demjenigen zu

unterscheiden, welches die langlebige Zusatzabsorption zu späteren Zeiten bewirkt. Um ein konsistentes Bild der transienten Absorption bei 640 nm für hohe Anregungsintensitäten zu erhalten, ist ein relativ komplexes Termschema erforderlich, da der Verlauf durch mindestens drei Zeitkonstanten bestimmt wird (siehe Tab. 5). Ein mögliches Modell ist in Abb. 56 dargestellt. Dieses Termschema geht von einer Anregungszustandsabsorption im Chl b aus. Der Kern des Modells bildet ein Chl a/Chl b Dimer. Dieses kann seine Energie an ein weiteres Chl a transferieren. Die Übergänge im resonanten Dreiniveausystem sind rot gekennzeichnet. Strahlungslose Prozesse werden durch gebrochene Pfeile markiert, die gewellten Pfeile stehen für die Fluoreszenz.

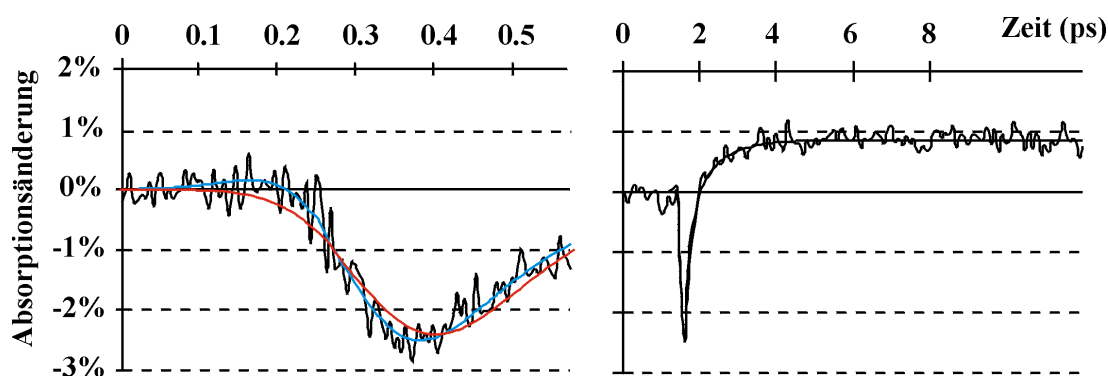


Abb. 57: Anpassung der transienten Absorption bei 640 nm auf der Grundlage des in Abb. 56 dargestellten Modells unter Verwendung der optimierten Parameter in Tab. 6. Die glatten Kurven repräsentieren die jeweils beste Anpassung mit (blau) und ohne (rot) resonantem Dreiniveausystem. In der rechten Darstellung mit einem größeren Zeitfenster sind die Kurven nicht mehr unterscheidbar.

Das Ergebnis der Optimierung zeigt, daß das Modell in der Lage ist, die experimentellen Daten zu reproduzieren (blaue Kurve in Abb. 57). Wird kein resonantes Dreiniveausystem berücksichtigt (rote Kurve), so kommt es neben dem schlechteren Fit auch zu einem Widerspruch bezüglich der verwendeten Anregungsintensität. Die experimentell ermittelte Anregungsintensität von  $5 \times 10^{15}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$   $\text{Impuls}^{-1}$  befindet sich nur dann mit dem Ergebnis der Anpassung in Übereinstimmung, wenn das resonante Dreiniveausystem berücksichtigt wird (siehe Tab. 6). Die für dieses Experiment benutzte Intensität ist um den Faktor 2 größer als bei der Messung, die für die Erstellung des Amplitudenspektrums bei 640 nm benutzt wurde. Damit erklärt sich das Anwachsen der maximalen Absorptionsänderung von 1.2% in Abb. 53 auf 2.5% in Abb. 57.

Die Zeitkonstanten aus der Entfaltung mit Exponentialtermen in Tab. 5 werden annähernd reproduziert. Die schnelle Relaxationszeit von Chl b nach Chl a  $\tau_{ba}^{11}$  beträgt stabil zirka 150 fs, in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [20]. Die Relaxationszeiten vom doppelt angeregten in den einfach angeregten Exzitonenzustand  $\tau_{ab}^{21}$  und  $\tau_A^{21}$  liegen

ebenfalls bei 150 fs. Die Ergebnisse der Rechnung sind allerdings bezüglich einer Vergrößerung dieser Zeiten um einen Faktor von 2 bis 3 relativ unsensibel, so daß eine Schlußfolgerung hieraus schwer möglich ist. Dazu kommt, daß bei der Simulation durch ein Bilanzgleichungssystem mögliche kohärente Prozesse nicht erfaßt werden. Die Berechnung eines resonanten Dreiniveausystems mittels Dichtematrix-Theorie führt jedoch ebenfalls zu dem beobachteten Effekt der anfänglichen Zusatzabsorption [17].

Die mittlere Abklingkomponente variiert je nach Methode der Auswertung zwischen  $\approx 0.7$  und 1.1 ps. Die Differenz bezüglich der in Tab. 5 aufgeführten Werte könnte in der unterschiedlichen Intensität begründet sein. Die Abweichungen bei der längsten Zeit erklären sich neben den unterschiedlichen Intensitäten durch größere Fehler bei den langen Zeiten aufgrund des auf 600 ps begrenzten Zeitfensters.

Tab. 6: Parameter der Anpassung entsprechend dem Modell in Abb. 56. Die ersten drei fett gedruckten Parameter gehen als feststehende Vorgaben in die Rechnung ein.

	<b>mit resonantem Dreiniveausystem</b>	<b>ohne resonantem Dreiniveausystem</b>
$\sigma_b^{01} = \sigma_b^{10}$	<b><math>1.53 \times 10^{-16} \text{ cm}^2</math></b>	<b><math>1.53 \times 10^{-16} \text{ cm}^2</math></b>
$\tau_a^{10} = \tau_A^{10}$	<b>3.6 ns</b>	<b>3.6 ns</b>
$\tau_{\text{pump}}$	<b>135 fs</b>	<b>135 fs</b>
$I_{\text{pump}}$	$2.7 \times 10^{15} \text{ Phot. cm}^{-2} \text{ Impuls}^{-1}$	$1.9 \times 10^{14} \text{ Phot. cm}^{-2} \text{ Impuls}^{-1}$
$\tau_{ba}^{11}$	151 fs	153 fs
$\tau_{ab}^{21}$	141 fs	154 fs
$\tau_A^{21}$	145 fs	159 fs
$\tau_{aA}^{11}$	0.69 ps	1.01 ps
$\sigma_b^{12}$	$3.37 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	—
$\sigma_a^{12}$	$1.51 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$1.58 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\sigma_A^{12}$	$4.96 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$5.85 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$

Obwohl die vorangegangene Diskussion von der Anregungszustandsabsorption im Chl b ausgegangen ist, kann eine direkte Anregung von Chl a als Ursprung dieses Effektes nicht ausgeschlossen werden. Die Interpretation des Niveaus  $|1b\rangle$  in Abb. 56 als Anregungszustand des Chl b ist nicht zwingend, ebenso wäre ein Chl a Zustand mit höherer Schwingungsquantenzahl denkbar. Eine endgültige Klärung, ob Chl b oder Chl a für dieses Phänomen verantwortlich ist, kann anhand der vorliegenden Daten nicht getroffen werden.

## 6 Schlußfolgerungen für die Funktionalität des LHC II

Ein Ziel der aktuellen Photosynthese-Forschung ist die Aufklärung von Struktur-Funktions-Beziehungen, d.h. zu verstehen, wie sich die biologischen Funktionen aus der räumlichen Struktur der makromolekularen Komplexe verstehen lassen. Da sich die physiologische Funktionalität in den spektroskopischen Eigenschaften widerspiegelt, die wiederum durch die Struktur bedingt sind, bieten optische Methoden eine Möglichkeit, diese Zusammenhänge zu untersuchen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der Zweipuls-Photonenecho- und Pump-Test-Experimente an solubilisierten Trimeren des LHC II liefern einen tieferen Einblick in die Dynamik der Phasen- und Energierelaxation von Anregungszuständen und tragen somit zu einem besseren Verständnis der Wechselbeziehungen von Struktur und Funktion bei.

Der LHC II steht als Träger von zirka 50% des gesamten Chl der Thylakoidmembran [49] am Anfang einer Reihe photosynthetischer Untereinheiten, in denen die primären Prozesse der Photosynthese ablaufen. Seine Hauptaufgabe besteht in der Verbesserung der Effizienz der pflanzlichen Energiegewinnung durch die zusätzliche Versorgung der Reaktionszentren mit Anregungsenergie solaren Ursprungs. Mit der Erfüllung dieser Aufgabe sind drei fundamentale physikalische Prozesse verbunden: 1.) die Absorption der Sonnenenergie durch spezielle Pigmente, 2.) der räumliche Transport der Anregungsenergie vom absorbierenden Pigment zum Ort der Ladungstrennung im Reaktionszentrum und 3.) die Energierelaxation vom ursprünglich angeregten Zustand bis auf das energetische Niveau des primären Elektrondonators im Reaktionszentrum.

Die Relaxation der Anregungszustände im LHC II ist eng mit dem räumlichen Energietransfer verknüpft. Durch die paarweise Anordnung von Chl a und Chl b Molekülen mit einem Abstand der zentralen Magnesiumatome von lediglich  $\approx 1$  nm ergibt sich eine enge Kopplung von nichtresonanten Energieniveausystemen, wodurch ein gerichteter Transfer der Anregungsenergie vom höheren zum niederen Niveau erzwungen wird. In diesem Sinne ist die Energierelaxation im LHC II stets mit einem räumlichen Transfer verbunden. Daher vereint man häufig beide Prozesse in dem Begriff Anregungsenergietransfer (*excitation energy transfer*, EET). Vor allem durch Wechselwirkung mit den Proteinen werden die Energiezustände der einzelnen Chl-Moleküle gegeneinander verschoben [69], so daß nicht nur zwei verschiedene Energieniveausysteme von Chl a bzw. Chl b existieren, sondern vielmehr ein ganzes Ensemble wechselwirkender Pigmente.



Die Interpretation des nicht-exponentiellen Abklingens des Photonenechos als Überlagerung mehrerer unabhängiger Phasenrelaxationsprozesse ist eine Konsequenz der sich daraus ergebenden Vielfalt an zwischenmolekularen Wechselbeziehungen. In Abhängigkeit von der Kopplungsstärke, die wesentlich vom räumlichen Abstand und der Orientierung der Übergangsdipolmomente beeinflusst wird [70], ist der Anregungszustand über die am Energietransfer beteiligten Moleküle delokalisiert (starke Kopplung) oder er bewegt sich in einer Form, die eher einem „Hüpfen“ entspricht und als Förster-Transfer bezeichnet wird (schwache Kopplung) [16]. Beim Anregungsenergietransfer im LHC II spielen offenbar beide Mechanismen eine Rolle [52]. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, daß insbesondere die enge Kopplung der Chl a/Chl b Paare Anlaß zu starken exzitonischen Effekten wie eine Delokalisierung des Anregungszustandes und eine Umverteilung der Oszillatorstärke gibt [69]. Der Förster-Mechanismus eignet sich hingegen zur Beschreibung des Transfers zwischen weiter entfernten Pigmenten innerhalb des LHC II sowie zwischen den verschiedenen photosynthetischen Untereinheiten bis hin zum Reaktionszentrum [61].

Der Ausgangspunkt der photosynthetischen Reaktionskette ist die Absorption von Sonnenlicht. Abhängig von der Energie des absorbierten Photons erfolgt dieser Prozeß bevorzugt bei den Pigmenten mit den jeweils größten Absorptionsquerschnitten, wobei sich die Absorptionsbanden mehrerer Pigmente überlappen. Damit treten auch verschiedene Relaxationsprozesse auf, was zu charakteristischen spektralen Eigenschaften der die Relaxation beschreibenden physikalischen Größen führt. Bei der primären Anregung von Chl b im Bereich von 645 bis 660 nm ergibt die Auswertung des Zweipuls-Photonenechos unter Berücksichtigung eines Kohärenz-Artefakts zwei Abklingkomponenten. Sowohl die eigenen, mittels einfarbiger Pump-Test-Messungen gewonnenen Daten der transienten Absorption als auch Ergebnisse aus der Literatur [20][35][89] weisen ebenfalls auf mindestens zwei verschiedene Relaxationsprozesse hin, von denen der erste, dominierende im sub-ps-Bereich abläuft und der zweite eine Kinetik von wenigen ps aufweist. Die Konformität der Resultate von kohärenten und inkohärenten Meßmethoden ist ein klarer Nachweis dafür, daß bei 5 K die totale Phasenrelaxation in diesem Bereich durch die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  bestimmt wird. Der vorherrschende Prozeß ist der schnelle, auf einer sub-ps Zeitskala ablaufende Energietransfer zwischen den Partnern der Chl a/Chl b Paare. Lediglich eines der vermutlich fünf Chl b pro Monomer transferiert seine Energie in Zeiten  $> 2$  ps.

Im Bereich der Chl a-Absorption von 660 bis 675 nm wird das Relaxationsverhalten im wesentlichen durch die Energieequilibration innerhalb des Chl a Ensembles bestimmt. Bis 670 nm wird die Phasenrelaxation durch die sub-ps-Komponente dominiert. Auch hier korrespondieren die Ergebnisse von Photonenechoexperimenten und transients Absorption hinsichtlich der sub-ps Zeiten. Demnach kann man davon ausgehen, daß die kurze transversale Relaxationszeit in diesem Bereich ebenfalls durch die  $T_1$ -Zeit bestimmt wird. Abweichungen bei der ps-Komponente könnten auf Wechselwirkung zwischen eng benachbarten Chl a zurückzuführen sein. Ab 675 nm geht der Einfluß der sub-ps-Komponente deutlich zurück. In dem anschließenden Gebiet bis 680 nm bestimmen offensichtlich zunehmend Multiexzitonprozesse die Phasenrelaxation. Diese Exziton-Exziton-Wechselwirkungen sind eine Konsequenz der starken Anregung durch intensive fs-Laserimpulse und haben keine physiologische Relevanz. Die Intensität des Sonnenlichts auf der Erde ist verglichen mit der Laserstrahlung etwa um den Faktor  $10^{11}$  geringer, so daß unter natürlichen Bedingungen Mehrfachanregungen und Annihilationsprozesse keine Rolle spielen. Daher ist auch das resonante Dreiniveausystem, welches bei stark angeregten Pump-Test-Messungen die ersten Stadien der transienten Absorption bei 640 nm beeinflußt, biologisch irrelevant.

Erfolgt die Anregung oberhalb 680 nm, so verlieren schnelle Energietransferprozesse zunehmend an Einfluß. Die Phasenrelaxationszeit nimmt deutlich zu und erreicht Werte von über 100 ps. Die Temperaturabhängigkeit der langen Phasenrelaxationszeit ist durch zwei Bereiche charakterisiert. Oberhalb 20K beobachtet man einen linearen, relativ flachen Anstieg der Phasenrelaxationsrate  $(T_2)^{-1}$ . Das beobachtete Verhalten ist vermutlich durch den Energietransfer in energetisch höhere Zustände bedingt. Dieser Prozeß entspricht einer Absorption von Phononen, deren mittlere Anzahl im Grenzfall  $kT \gg h\nu$  linear mit der Temperatur zunimmt. Unterhalb der kritischen Temperatur von 20K reicht die thermische Energie nicht mehr aus, um einen Aufwärtstransfer zu initialisieren. Daher erfolgt in diesem Temperaturbereich ein steiler Abfall der Phasenrelaxationsrate, dominiert durch die reine Phasenzerstörung. Auch wenn die vorliegenden Photonenecho-Daten nicht ausreichen, um die erwartete  $T^{1.3}$ -Abhängigkeit [93] zu verifizieren, so befinden sich die Ergebnisse doch im Einklang mit dieser Gesetzmäßigkeit.

Die durch Photonenecho bestimmten  $T_2$ -Zeiten decken sich im Prinzip mit den Werten, die durch Hole-Burning-Experimente ermittelt wurden [64]. Beim Vergleich der Ergebnisse beider Methoden ist jedoch die unterschiedliche spektrale Breite der Anregung zu

beachten, die zu einer leichten Verschiebung der Wellenlängenskale von  $\approx 1$  nm führt. Verantwortlich für die langen Relaxationszeiten bei Anregungswellenlängen oberhalb 680 nm sind die tiefsten, exzitonisch schwach gekoppelten Zustände ausgezeichneter Chl a Moleküle. Deren Kopplung an die Proteinschwingungen ist bei einem Huang-Rhys-Faktor von zirka 0.8 ebenfalls verhältnismäßig schwach, so daß die Phasenbeziehung relativ lange erhalten bleibt. Die Anregungsenergie dieser Pigmente ist optimal angepaßt an das energetische Niveau des primären Elektrondonators P680 im Reaktionszentrum, so daß man vermuten kann, daß sie eine besondere Rolle bei der Kopplung von Antennenkomplex und Reaktionszentrum sowie von Antennenkomplexen untereinander spielen. Dafür spricht auch, daß sich nach der Thermalisierung der Anregungszustände gerade bei 680 nm die größte Exzitonenkonzentration einstellt [44], unabhängig von der Anregungswellenlänge.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die beobachteten Energie- und Phasenrelaxationsprozesse die biologische Funktion des Antennenkomplexes widerspiegelt, wobei darauf hinzuweisen ist, daß die beobachteten Multiexzitoneneffekte unter physiologischen Bedingungen keine Rolle spielen. Die Phasenrelaxation wird in wesentlichen Teilen des untersuchten Spektralbereiches durch den schnellen Energietransfer bestimmt, der sich an den primären Absorptionsprozeß anschließt. Für die wesentlichen Funktionen des LHC II wie Absorption, räumlicher Energietransport und Energierelaxation hat die Erhaltung der Phasenbeziehung keine Bedeutung. Es kommt allein darauf an, dem Reaktionszentrum möglichst viel Anregungsenergie am richtigen Ort und mit dem richtigen Betrag zur Verfügung zu stellen. Der Photosyntheseapparat ist dahingehend optimiert, möglichst viele Photonen zu verarbeiten und nicht, den Energiegehalt jedes absorbierten Photons maximal auszunutzen.

Der Energietransfer vom LHC II zum Reaktionszentrum erfolgt offenbar auf einem relativ gleichbleibenden Energieniveau von zirka 1.82 eV ( $\approx 680$  nm). An diesem Transferprozeß sind zwangsläufig auch weitere Pigment-Protein-Komplexe beteiligt, z.B. die sogenannten Rumpfantennen (*core antenna*) CP47 und CP43 [6][98], die das Reaktionszentrum umgeben. Sie weisen mehrere Energiezustände im Bereich von 660 bis 690 nm auf [18], wobei sich die tiefsten bei 690 nm (CP47, [25]) bzw. 683 nm (CP43, [40]) befinden. Da die untersuchten LHC II-Proben lediglich solubilisierter trimere Antennenkomplexe ohne angekoppelte Rumpfantennen und Reaktionszentren enthielten, können die experimentellen Ergebnisse diesen Teil der Funktionalität des LHC II nicht widerspiegeln. Durch die Isolation der Antennenkomplexe ist der natürliche Energiefluß zum

Reaktionszentrum unterbrochen. Anstelle weiterer Transferprozesse erfolgt eine strahlende und nichtstrahlende Relaxation der thermalisierten Anregungszustände [88]. Die beobachtete lange Phasenrelaxationszeit bei Wellenlängen um 680 nm zeugt jedoch in Übereinstimmung mit Hole-Burning-Resultaten von der schwachen Kopplung der tiefsten exzitonischen Zustände des LHC II an ihre Umgebung. Damit können diese Anregungszustände eine relativ lange Zeit ohne Dissipation überdauern. Sie bilden offenbar zusammen mit Chl a Molekülen der anderen, das Reaktionszentrum umgebenden photosynthetischen Untereinheiten eine Matrix von Pigmentmolekülen, die dem Anregungsenergietransfer zum primären Elektrondonator dient. Untersuchungen dieses Transferprozesses ergaben, daß das „Einfangen“ der Anregungsenergie durch das Reaktionszentrum bereits innerhalb einiger zehn bis einiger hundert ps erfolgt [26], also in Zeiten, die klein gegen die Lebensdauer der tiefsten Zustände im isolierten LHC II ( $\approx 4$  ns) sind [88].

Da der primäre Elektrondonator P680 eine sehr flache Potentialmulde darstellt [67], besteht auch für den Rücktransfer eine nicht zu vernachlässigende Wahrscheinlichkeit. Somit besteht prinzipiell die Möglichkeit, das Reaktionszentrum mehrfach aufzusuchen, falls es sich gerade in einem Verarbeitungsprozeß befindet und daher für eine weitere Energieaufnahme geschlossen ist. Dieser Prozeß erhöht den Wirkungsgrad der Photosynthese und ist nur ein Beispiel dafür, wie die Natur im Verlauf der Evolution komplexe Mechanismen entwickelt hat, die in ihrer Effizienz weit über das heute technisch Machbare hinausgehen. Somit liefern biologische Objekte auch in Zukunft ein breites Feld für die Erforschung und die Entwicklung neuer Technologien. Die heutige Wissenschaft steht oftmals erst am Anfang der Aufklärung derartiger Phänomene.



## 7 Degenerierte Vierwellenmischung am CdS

### 7.1 Einleitende Bemerkungen

#### 7.1.1 optische Anregungen in Halbleitern und Pigment-Protein-Komplexen

Trotz gravierender Unterschiede in der atomaren Struktur von Halbleitern und makromolekularen biologischen Systemen findet man prinzipielle Gemeinsamkeiten bezüglich der Mechanismen von optischen Anregungen [90]. Ein Beispiel für gemeinsame Charakteristika sind die phonon-assistierten optischen Übergänge. Dieses Prinzip ist bei Halbleitern lange bekannt, jedoch ist es offenbar auch auf makromolekulare biologische Systeme übertragbar, wie Untersuchungen der temperaturabhängigen linearen Absorption des LHC II ergaben [91]. Während beim Halbleiter durch die Einbeziehung von Energie und Impuls der Gitterschwingungen zusätzliche Übergänge unterhalb der Bandkante ermöglicht werden, sind es bei den Pigment-Protein-Komplexen Schwingungen des Proteingerüsts, die Übergänge im niederenergetischen Bereich unterstützen können.

Ein weiteres Beispiel gemeinsamer Eigenschaften ist das Auftreten von Exzitonen, d.h. beweglichen Anregungszuständen, die als Teilchen betrachtet elektrisch neutral sind. In Halbleitern hat man es meist mit sogenannten Wannier-Mottschen Exzitonen zu tun. Darunter versteht man durch Coulomb-Wechselwirkung schwach gebundene Elektron-Loch-Paare mit einem Bohrschen Radius des Anregungszustandes, der sehr viel größer als die Gitterkonstante ist. Demgegenüber ist die Ausdehnung der Frenkel-Exzitonen, die beispielsweise in Molekulkristallen auftreten, auf ein Molekül beschränkt. Wesentlich für Kristalle mit gitterperiodischer Struktur und damit dem Vorhandensein einer Translationssymmetrie ist jedoch die Tatsache, daß die Exzitonenzustände delokalisiert sind. Ihre wellenartige Bewegung läßt sich durch einen Wellenvektor  $\mathbf{k}_{\text{ex}}$  charakterisieren.

In molekularen Systemen ohne Translationssymmetrie, wie es im allgemeinen bei den makromolekularen biologischen Systemen der Fall ist, lassen sich derartige Anregungen nicht definieren. Die entscheidende Eigenschaft der Wanderung des Anregungszustandes zwischen den Einzelmolekülen des Ensembles während seiner Lebensdauer bleibt jedoch erhalten. In diesem Fall ist die Bewegung allerdings eher als „Hüpfen“ (*hopping*) zu verstehen. Eine Besonderheit der Exzitonen in Pigment-Protein-Komplexen ergibt sich aus dem Auftreten verschiedener räumlicher Bereiche mit stark oder schwach wechselwirkenden Molekülen. Die räumlich unterschiedliche Dipol-Dipol-Kopplungsstärke führt

im ersten Fall zu kohärenten wellenartigen Exzitonenbewegungen und im zweiten Fall zu inkohärenten Hopping-Prozessen [16].

In Halbleitern existieren auch kompliziertere exzitonische Anregungen. Durch die Anbindung eines weiteren Ladungsträgers bilden sich unter bestimmten Voraussetzungen geladene Exzitonen, sogenannte Trionen [33]. In Analogie zum  $H_2$ -Molekül können zudem aus zwei Exzitonen Exzitonenmoleküle entstehen, die auch Biexzitonen genannt werden. Durch Wechselwirkung dieser Anregungen mit Störstellen und Defekten können sich weiterhin gebundene (bzw. lokalisierte) Biexzitonen oder Exzitonen bilden. Die typische Bindungsenergie der Exzitonenmoleküle beträgt lediglich einige meV [2]. Mit spektral breitbandigen Femtosekunden-Laserimpulsen ist es daher möglich, die eng benachbarten Energiezustände von Exzitonen und Biexzitonen kohärent anzuregen. Die Folge der kohärenten Anregung ist eine quantenmechanische Interferenz, die bei optischen Experimenten zu sogenannten Quantenbeats führt. Dabei handelt es sich im Prinzip um eine Schwebung, deren Periode  $\delta$  der Energiedifferenz  $\Delta E$  der kohärent angeregten Zustände indirekt proportional ist. Es gilt die Beziehung  $\delta = h/\Delta E$ , wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum bezeichnet [24]. Derartige Quantenbeats kann man an den verschiedensten Anregungszuständen beobachten, so z.B. zwischen freien und gebundenen Exzitonen bzw. Biexzitonen oder zwischen freien Ladungsträgern bzw. Exzitonen, die sich in den effektiven Massen der Löcher unterscheiden [42].

Zur Beobachtung von Quantenbeats eignen sich verschiedene experimentelle Verfahren, wie z.B. die Pump-Test-Methode, die Resonanzfluoreszenz oder das Photonenecho [21]. Derzeit findet insbesondere das Photonenecho vielfältige Anwendung. Es dient jedoch nicht nur zur Charakterisierung der speziellen exzitonischen Anregungszustände, auch bei der Erforschung der Dynamik von Phasenrelaxationsprozessen ist es eine sehr hilfreiche Technik. Die Phasenrelaxationszeit der exzitonischen Anregungszustände stellt einen bedeutenden Parameter beim Verständnis der Physik der Halbleiter dar, denn sie spiegelt intrinsische und extrinsische Streuprozesse wider, an denen beispielsweise Phononen [83], andere Exzitonen [50] oder Störstellen [38] beteiligt sein können. Durch die Vierwellenmischung wird es möglich, die inhomogene Verbreiterung der Zustände zu umgehen und Informationen über die transversalen Relaxationszeiten und somit über homogene Linienbreiten zu gewinnen.

### ***7.1.2 hochenergetische Anregungszustände im Cadmiumsulfid***

Die Anregungszustände des II-IV Halbleiters Cadmiumsulfid (CdS, mineralogische Bezeichnung Greenockit) sind insbesondere im Spektralbereich der Bandkante bereits seit längerer Zeit Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen (für eine Übersicht siehe [77]). Erste Untersuchungen exzitonischer Effekte erfolgten durch Studien der linearen Absorption in der Umgebung der Grundgitterabsorptionskante. Mit der Verfügbarkeit von leistungsfähigen Lasern wurde es möglich, hoch angeregte Zustände zu erzeugen. Die hohen Ladungsträgerkonzentrationen führten zu neuen Phänomenen, wie z.B. der Bildung von Exzitonenmolekülen und Elektron-Loch-Plasmen [43], verbunden mit nichtlinearen Veränderungen der optischen Eigenschaften [87].

Neben der Umgebung der Absorptionskante rückten zunehmend auch höherenergetische Bereiche der Bandstruktur in den Mittelpunkt des Interesses. Die Untersuchung hochenergetischer Zustände gestaltet sich jedoch aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten in diesem Spektralbereich schwierig. Dieses Problem kann umgangen werden, indem man entweder Experimente in Reflexionsgeometrie durchführt oder extrem dünne Kristalle bzw. Schichten in Transmissionsgeometrie untersucht. Die hohe Energiedichte von Femtosekunden-Laserimpulsen ermöglicht eine alternative Form der optischen Anregung höherenergetischer Zustände: die Zwei-Photonen-Absorption. Berechnungen der Bandstruktur von CdS ergaben relativ große Zustandsdichten von Elektronen und insbesondere von Löchern bei Übergangsenergien von 3.5 bis 4.1 eV [22]. Durch die Anregung mit intensiven fs-Laserimpulsen bei einer Wellenlänge oberhalb 600 nm, also im transparenten Bereich der verbotenen Zone, kann man in einem relativ großen Volumen eine hoch angeregte Ladungsträgerpopulation erzeugen. Diese Ladungsträger thermalisieren innerhalb weniger hundert Femtosekunden [53]. Nach der Relaxation an den Rand der Energiebänder rekombinieren die Ladungsträger unter Lichtemission. Die Untersuchung des Emissionsspektrums ergab, daß die Energie der Photonen den lokalisierten Zuständen an der Bandkante des CdS entspricht [54].

Das folgende Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik von Wechselwirkungen und Relaxationsprozessen der hochenergetischen, hoch angeregten Zustände im CdS. Dazu wurde das durch Zwei-Photonen-Absorption angeregte degenerierte Vierwellenmischungssignal an einem 30 bis 40 µm dicken CdS-Kristall gemessen. Durch die Anregung mit intensiven fs-Laserimpulsen war es möglich, trotz der schnellen Relaxation dieser Zustände einen definierten Ausgangszustand zu präparieren



und Wechselwirkungs- und Relaxationsprozesse zu beobachten. Neben dem integrierten Vierwellenmischungssignal wurde auch der zeitliche Signalverlauf untersucht. Dadurch konnte die Existenz eines Photonenechos eindeutig nachgewiesen werden. Die Wellenlängenabhängigkeit des Photonenechos wurde in einem Bereich von 600 bis 710 nm systematisch untersucht. Um den Einfluß von Phononen auf die Relaxation der angeregten Ladungsträger zu charakterisieren, wurden neben den Raumtemperatur-Experimenten auch Messungen bei tieferen Temperaturen (bis 5 K) durchgeführt.

## 7.2 Charakterisierung der untersuchten Probe

Die verfügbaren CdS-Kristalle wurden aus der Dampfphase abgeschieden und lagen in Form von Plättchen mit einer Fläche von wenigen Quadratmillimetern und einer Dicke von einigen Mikrometern vor. Es handelte sich um undotiertes Material. Als Probe dienten insbesondere zwei verschieden dicke Kristallplättchen. Eine mikroskopische Messung ergab Stärken von 5-10  $\mu\text{m}$  bzw. 30-40  $\mu\text{m}$ . Durch eine Riefenstruktur der Oberfläche entlang der c-Achse des Kristalls variierte die Dicke um einige  $\mu\text{m}$ . Aufgrund des stärkeren Vierwellenmischungssignals wurden alle Messungen an dem Kristall mit einer Dicke von 30-40  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Bei sämtlichen Messungen war die c-Achse des Kristalls senkrecht zu dem elektrischen Feld der optischen Anregungsimpulse orientiert.

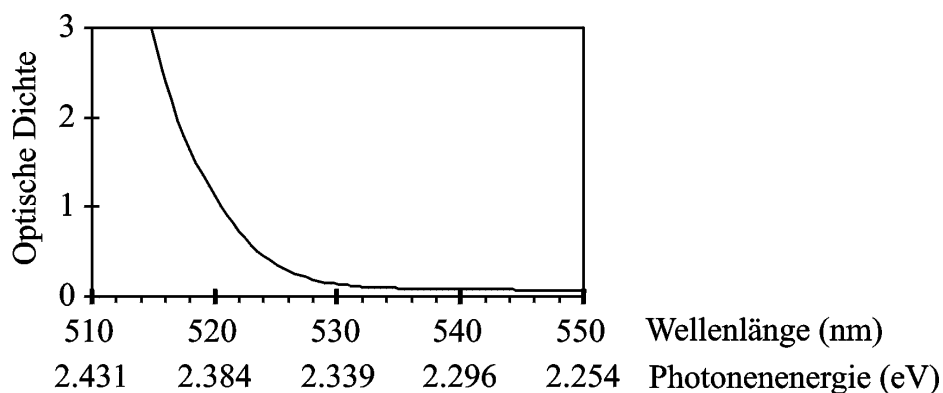


Abb. 58: Ausschnitt des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums des CdS-Kristalls mit einer Dicke von 30-40  $\mu\text{m}$  im unteren Bereich der Bandkante

Die Struktur der verwendeten CdS-Kristalle ist vom Wurtzit-Typ, also hexagonal. CdS ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von zirka 2.5 eV [4]. Ein Ausschnitt des mit unpolarisiertem Licht aufgenommenen Raumtemperatur-Absorptionsspektrums in Abb. 58 zeigt, daß die Absorptionskante im blau/grünen Spektralbereich liegt. Abgesehen von einer geringen Restabsorption, hervorgerufen durch lokalisierte Zustände von Verunreinigungen und Gitterdefekten, tritt oberhalb von 530 nm praktisch keine lineare Absorption mehr auf. Daraus resultiert eine gelbliche Färbung des Materials. CdS-Kristalle sind optisch anisotrop. Die Brechungsindizes bei 670 nm betragen  $n(\perp c)=2.429$  und  $n(\parallel c)=2.446$  [4]. Diese relativ hohen Brechzahlen führen dazu, daß bei senkrechtem Lichteinfall an der Grenzfläche zu Luft zirka 17% der einfallenden Strahlung reflektiert wird.

### 7.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Der Versuchsaufbau entspricht der im Abschnitt 4.1.1 auf Seite 64 geschilderten Anordnung zur Messung des Photonenechos am LHC II. Über die eigenständigen Untersuchungen am Cadmiumsulfid hinaus eignete sich dieses Halbleitermaterial wegen seines starken, mit bloßem Auge gut erkennbaren Vierwellenmischungssignals auch als Kalibriermedium für die geometrische Einrichtung der LHC II-Experimente. Es war lediglich ein Austausch der Probe und eine geringfügige Nachjustage weniger optischer Elemente erforderlich, bedingt durch die unterschiedlichen Dicken der Proben.

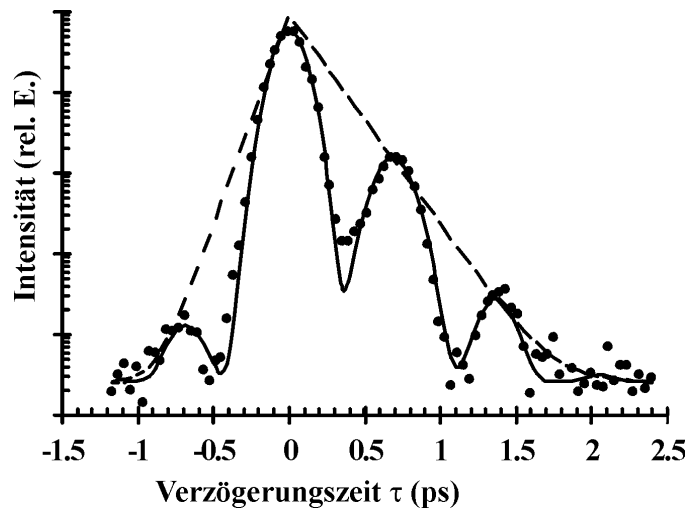


Abb. 59: Halblogarithmische Darstellung des integrierten Vierwellenmischungssignals am CdS als Funktion der Verzögerungszeit bei einer Wellenlänge von 680 nm. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung entsprechend Gl. 40. Die gebrochenen Linien kennzeichnen einen exponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von  $T_+ = 168$  fs für  $\tau > 0$  bzw.  $T_- = 84$  fs ( $= 168$  fs / 2) für  $\tau < 0$ .

Das integrierte Vierwellenmischungssignal am CdS als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zeigt eine charakteristische Struktur (Abb. 59), unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge. Im Gegensatz zur Vierwellenmischung am LHC II ist beim CdS zu beiden Seiten des intensiven Maximums bei  $\tau = 0$  ps ein nichtlineares Signal nachweisbar. Durch den großen Dynamikbereich der Meßapparatur von bis zu 6 Größenordnungen kann für  $\tau < 0$  ein deutliches Maximum detektiert werden. In Richtung positiver Verzögerungszeiten treten mindestens zwei Maxima klar hervor, ein drittes deutet sich schwach an. Bei Verzögerungszeiten von mehr als 2.5 ps ist das Signal bereits derart schwach, daß es mit den vorhandenen Mitteln nicht mehr nachweisbar ist.

$$I(\tau) = I_0 + \sum_{n=-1}^3 A_n \exp\left(-\frac{(\tau - n\delta)^2}{\Gamma^2}\right) \quad \text{Gl. 40}$$

Wie die durchgezogene Linie in Abb. 59 demonstriert, lassen sich die Meßwerte gut durch die empirische Gl. 40 anpassen, eine Summe aus äquidistanten Gaußkurven gleicher Halbwertsbreite. Der Parameter  $I_0$  steht für den experimentell bedingten Rauschpegel,  $\Gamma$  charakterisiert die Breite der Maxima und  $\delta$  bezeichnet die Periode des Signals. Der Wert für  $\delta$  ist leicht wellenlängenabhängig und liegt zwischen 700 und 800 fs. Bei der Auswertung der Amplituden  $A_n$  fallen unabhängig von der Anregungswellenlänge zwei charakteristische Merkmale auf. Zum einen ist festzustellen, daß die Amplituden mit wachsender positiver Verzögerung exponentiell abfallen, d.h. es gilt  $A_{n \geq 0} = A \exp(-n\delta/T_+)$ . Die Abklingzeit  $T_+$  beträgt  $170 (\pm 10)$  fs. Da in Richtung negativer Verzögerung nur ein Maximum detektiert werden konnte, reichen die Daten nicht aus, um auch hier einen exponentiellen Abfall eindeutig nachzuweisen. Setzt man jedoch ein derartiges Verhalten voraus, so ergibt sich als weiteres Charakteristikum eine Abklingzeit  $T_-$ , deren Wert stets halb so groß wie  $T_+$  ist. Der Parameter  $\Gamma$  ist vergleichbar mit der Breite der Korrelationsfunktion dritter Ordnung der Anregungsimpulse (siehe Gl. 36 auf Seite 76).

### 7.3.1 Zeitauflösende Messungen

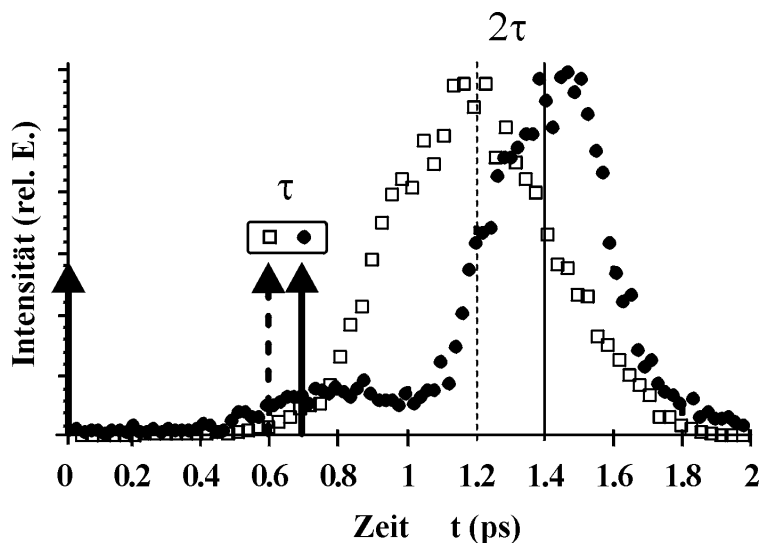


Abb. 60: Zeitauflösende Messung des Vierwellenmischungssignals bei einer Verzögerungszeit von  $\tau = 0.6$  ps (Quadrate) und von  $\tau = 0.7$  ps (gefüllte Kreise). Die Pfeile markieren die zeitlichen Positionen der Anregungsimpulse. Das Maximum bei  $t = 2\tau$  (senkrechte Linien) ist das Photonenecho.

Um das beobachtete Signal eindeutig als Photonenecho zu identifizieren, wurden für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen 0 und 1 ps zeitauflösende Messungen vorgenommen. Die angewandte Meßmethode entspricht der in Abschnitt 4.1.3 auf Seite 68 erläuterten Aufwärtskonvertierung. Die Untersuchung des zeitlichen Signalverlaufes ist unter anderem erforderlich, um auszuschließen, daß das Signal durch die Wechselwirkung

mit mehrfach an der Kristalloberfläche reflektierten Impulsen verursacht wird. Ein derartiger Effekt ist aufgrund des hohen Reflexionsgrades von 17% nicht auszuschließen und wurde als Quelle äquidistanter Maxima in ähnlichen integralen Vierwellenmischungsexperimenten an lokalisierten Exzitonen im CdS vermutet [77]. Da solche Signale hauptsächlich zum Zeitpunkt  $t = \tau$  zu erwarten wären, bieten zeitauflösende Messungen die Möglichkeit, einen eventuellen Einfluß von Mehrfachreflexionen beurteilen zu können.

Die Abb. 60 zeigt eindeutig, daß das Maximum des Vierwellenmischungssignals zum Zeitpunkt  $t = 2\tau$  auftritt. Das Signal bei einer Verzögerung von 0.7 ps, gekennzeichnet durch gefüllte Kreise, weist bei  $t \approx 0.8$  ps ein weiteres, kleineres Maximum auf. Eine genauere Analyse der zeitauflösenden Daten zeigt, daß das gesamte Vierwellenmischungssignal aus insgesamt drei Komponenten besteht, im folgenden mit A, B und C bezeichnet (Abb. 61 links). Das dominierende Signal A tritt eindeutig zum Zeitpunkt  $t_A = 2\tau$  auf, es handelt sich demnach um ein Photonenecho.

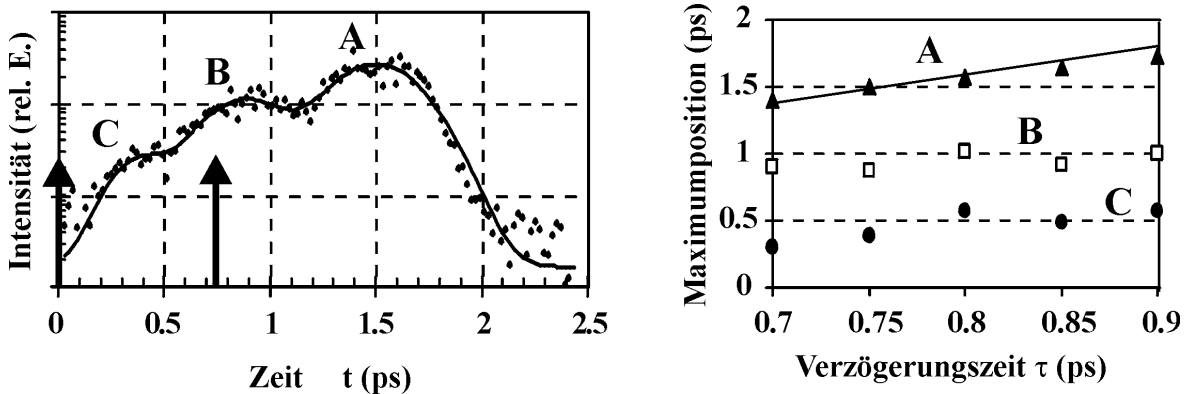


Abb. 61: linkes Bild: Halblogarithmische Darstellung einer zeitauflösenden Messung des Vierwellenmischungssignals am CdS bei einer Verzögerungszeit von  $\tau = 0.75$  ps. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch die Summe dreier Gaußkurven dar. Die Pfeile markieren die Positionen der Anregungsimpulse

rechtes Bild: zeitliche Positionen der Maxima der Komponenten A, B und C in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Die durchgezogene Linie entspricht der linearen Funktion  $t_A = 2\tau$

Im rechten Teil der Abb. 61 sind die zeitlichen Positionen der drei gaußartigen Maxima in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit ( $\tau = 0.7$  bis 0.9 ps) dargestellt. Während das Photonenecho A sein Maximum stets zum Zeitpunkt  $t_A = 2\tau$  erreicht, hat die Komponente B ihren Spitzenwert etwa bei 1 ps und C bei 0.5 ps. Trägt man für jede der drei Gaußkurven A, B und C deren Integral als Funktion der Verzögerungszeit auf, ergibt sich das in Abb. 62 dargestellte Bild. Man erkennt, daß das Maximum des zeitintegrierten Signals bei  $\tau \approx 0.75$  ps klar vom Photonenecho (Signal A) dominiert wird. Es liefert

eindeutig den größten Beitrag, wie auch bereits aus Abb. 60 hervorgeht. Im Bereich der Minima (z.B. bei  $\tau \approx 1$  ps) sind die Anteile der drei Komponenten vergleichbar.

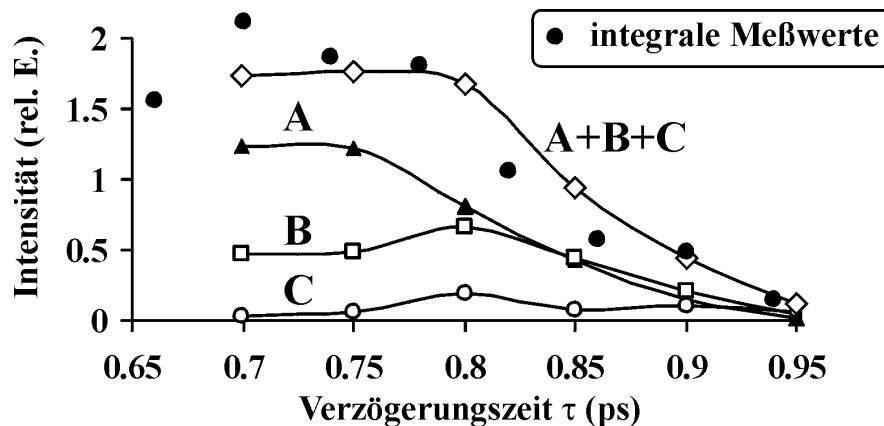


Abb. 62: Integrale Anteile der Komponenten A, B und C am Gesamtsignal in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Die jeweiligen Summen aller drei Anteile (Rhomben) stimmen gut mit den zeitintegriert gemessenen Werten (gefüllte Kreise) überein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der charakteristische Verlauf des zeitintegriert gemessenen Signals durch die Integration der zeitauflösenden Messungen reproduziert werden kann. Die Maxima werden durch das Photonenecho (Komponente A) dominiert. Neben diesem fließen auch andere Signalanteile (B und C) ein, die zu deutlich früheren Zeitpunkten auftreten. Der Verlauf ihrer Amplitude in Abhängigkeit von der Verzögerung  $\tau$  stimmt im Gegensatz zum Photonenecho nicht mit der Periodizität des integralen Signals überein (Abb. 62). Daher kann geschlußfolgert werden, daß die beobachteten Maxima durch das Photonenecho verursacht werden.

### 7.3.2 Der Einfluß von Intensität und Dauer der Anregungsimpulse

Da die auftretenden Abklingzeiten in der Größenordnung der Laserimpulsdauer liegen, muß nachgewiesen werden, daß die Größen  $\delta$  und  $T_{+/-}$  Eigenschaften des Halbleitermaterials widerspiegeln und nicht durch die Laserparameter bestimmt werden. Die Impulsform hat in diesem kurzen Zeitbereich einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf den Signalverlauf. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Diskussion des Kohärenz-Artefakts in Abschnitt 4.2.2 (Seite 76) hingewiesen. Dank der hohen Empfindlichkeit der Meßapparatur kann das Signal jedoch zweifelsfrei auch außerhalb der zeitlich überlappenden Anregungsimpulse nachgewiesen werden, so daß trotz der schnellen Relaxation im Zeitbereich der Impulsdauer eine Bestimmung der Abklingzeit möglich wird. Die in Abb. 63 links dargestellten Resultate zeigen, daß weder die Periode der Maxima noch die

Abklingzeit von der Intensität der Anregungsimpulse abhängen. Lediglich die absolute Signalintensität wird durch die unterschiedliche Stärke der Anregung beeinflusst. Auch eine Variation der Impulsdauer in einem Bereich von 200 bis 260 fs (FWHM) hat keine Wirkung auf diese Parameter, lediglich der Parameter  $\Gamma$  in Gl. 40 wird modifiziert.

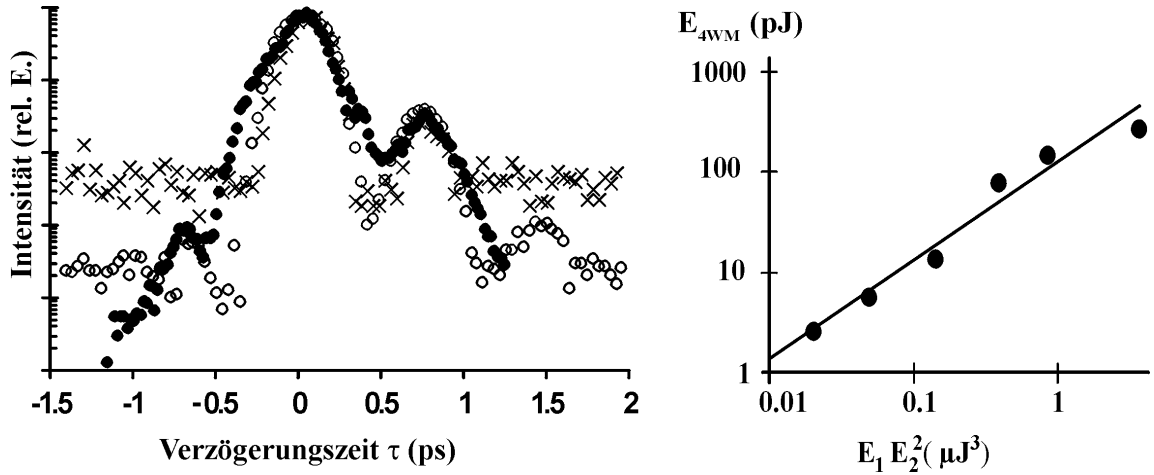


Abb. 63: Linkes Bild: halblogarithmische Darstellung des integrierten Vierwellenmischungssignals am CdS als Funktion der Verzögerungszeit bei verschiedenen Anregungsenergien und Impulsbreiten. Die Kurven sind auf das Maximum normiert, die Wellenlänge ist konstant 683 nm. weiße Kreise: Impulsbreite (FWHM) 225 fs / Anregungsenergie in Richtung  $\mathbf{k}_1/\mathbf{k}_2$  0.9  $\mu$ J/ 2.0  $\mu$ J; Kreuze: 200 fs/ 0.86  $\mu$ J/ 0.24  $\mu$ J; schwarze Kreise : 260 fs/ 2.0  $\mu$ J/ 4.4  $\mu$ J.

Rechtes Bild: logarithmische Darstellung der Signalenergie bei  $\tau = 0$  ps als Funktion des Produktes von einfacher bzw. quadrierter Anregungsimpulsenergie ( $\lambda = 683$  nm). Die eingezeichnete Gerade entspricht der linearen Funktion  $E_{4WM} = 0.12 \times 10^{-4} \mu\text{J}^2 E_1 \times E_2^2$ .

Um schließlich nachzuweisen, daß das beobachtete Signal auf einem optisch nichtlinearen Effekt dritter Ordnung beruht und Effekte höherer Ordnung vernachlässigbar sind, wurden mehrere Messungen bei verschiedenen Anregungsintensitäten durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug dabei konstant 683 nm. In dem rechten Diagramm der Abb. 63 ist die Signalenergie im Zeitnullpunkt als Funktion des Produktes der Anregungsenergien  $E_1 \times E_2^2$  logarithmisch dargestellt. Die Energie der Anregungsimpulse wurde mittels Laserleistungsmesser unter Berücksichtigung der bekannten optischen Dichten der verwendeten Neutralfilter ermittelt. Um die Energie des Vierwellenmischungssignals zu erhalten, wurden die Photodetektoren unter Verwendung derselben Hilfsmittel kalibriert. In der logarithmischen Darstellung (Abb. 63 rechts) zeigt sich ein linearer Zusammenhang, die Datenanalyse ergibt eine direkte Proportionalität  $E_{4WM} \propto E_1 \times E_2^2$ . Da die Intensität keinen Einfluß auf das Verhältnis der Amplituden  $A_n$  hat (siehe Abb. 63 links), gilt diese Proportionalität unabhängig von der Verzögerung. Das Signal ist somit eindeutig ein Effekt dritter Ordnung. Der Proportionalitätsfaktor beträgt in dem gezeigten Beispiel bei 683 nm  $1.2 \times 10^{-4} \mu\text{J}^{-2}$ . Weitergehende Rückschlüsse auf konkrete Werte für  $\chi^{(3)}$

können aus diesem Faktor allerdings nicht gezogen werden, da die Energie der Signalwelle aufgrund der unvollständigen Phasenanpassung von dem optischen Weg im Medium abhängt und die Dicke des Kristalls aufgrund der unebenen Oberfläche variiert (siehe auch Abschnitt 2.3.1.2 auf Seite 34). Trotz der relativ hohen Anregungsenergie von bis zu  $1 \times 10^{16}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$  Impuls $^{-1}$  ist in Abb. 63 rechts kein eindeutiges Sättigungsverhalten zu erkennen. Eine typische Impulsenergie von 1  $\mu\text{J}$  führte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu einer Leistungsdichte von 11  $\text{GW}/\text{cm}^2$  bzw. einer Photonenflußdichte von  $6 \times 10^{15}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$  Impuls $^{-1}$ . Bei einem Zweiphotonen-Absorptionskoeffizienten von  $\alpha_2 = 2.7 \text{ cm}/\text{GW}$  (siehe Gl. 41) bei 630 nm wird unter diesen Bedingungen eine Ladungsträgerdichte von etwa  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erzeugt [53]. Der lineare Absorptionskoeffizient  $\alpha_1$  ist weit unterhalb der Absorptionskante gegenüber  $\alpha_2$  vernachlässigbar. Trotz der hohen Energie der Anregungsimpulse ist die verwendete Intensität hinreichend klein gegenüber der Sättigungsintensität des Zweiphotonen-Absorptionskoeffizienten von  $65 \text{ GW}/\text{cm}^2$  [53], so daß Sättigungseffekte vernachlässigbar sind.

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 \quad \alpha_1 \rightarrow 0 \quad \text{Gl. 41}$$



### 7.3.3 Die Wellenlängenabhängigkeit

Die in Abb. 59 auf Seite 123 dargestellten charakteristischen Merkmale des periodischen Photonenechosignals bleiben im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich von 600 bis 710 nm erhalten. Eine Änderung der Anregungswellenlänge wirkt sich lediglich auf zwei Parameter aus: die absolute Signalintensität und die Periode  $\delta$  der Maxima.

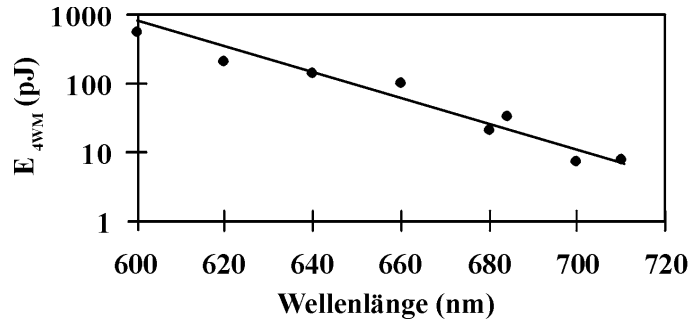


Abb. 64: Halblogarithmische Darstellung der Energie des Vierwellenmischungssignals bei  $\tau = 0$  ps als Funktion der Wellenlänge. Die Anregungsenergie ist konstant ( $E_1 = 0.45 \mu\text{J}$ ,  $E_2 = 1.0 \mu\text{J}$ ).

Der deutlichste Effekt ist ein Rückgang der Signalintensität mit wachsender Wellenlänge. In dem untersuchten Wellenlängenbereich beträgt die Abnahme der Amplitude bei konstanter Anregungsenergie zirka zwei Größenordnungen (Abb. 64). Dieser Trend entspricht dem bekannten Effekt, daß die Intensität eines Vierwellenmischungssignals mit zunehmendem Abstand von der Bandkante abnimmt [97], was den schwindenden Einfluß von Resonanztermen auf das nichtlineare Signal widerspiegelt. Eine systematische Abhängigkeit der Abklingzeit  $T_+$  von der Wellenlänge konnte im Rahmen der Fehlergrenzen von  $T_+ = 170 \pm 10$  fs nicht festgestellt werden. Während die absolute Intensität um bis zu zwei Größenordnungen variiert, ändert sich die Periode des Signals  $\delta$  nur wenig, von 800 fs bei 600 nm auf 700 fs bei 700 nm (Abb. 65).

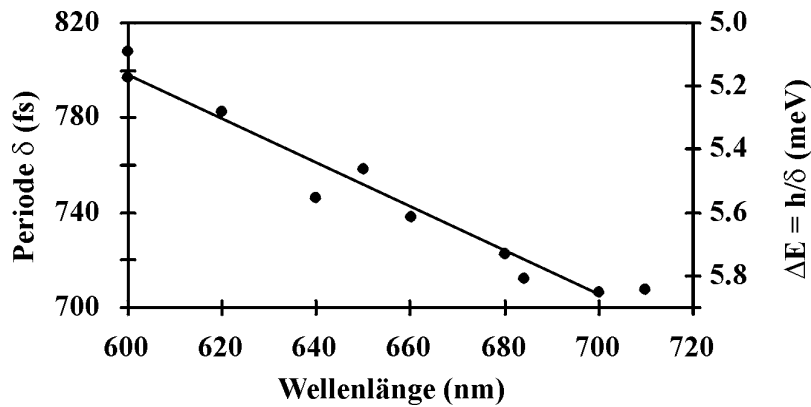


Abb. 65: Periode des Vierwellenmischungssignals als Funktion der Anregungswellenlänge. Die Skala auf der rechten Seite gibt die Energiedifferenz  $\Delta E = h/\delta$  an, die der Periode  $\delta$  entspricht.

### 7.3.4 Der Einfluß der Temperatur

Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, wurden Messungen in einem Bereich von 5 K bis Raumtemperatur durchgeführt. Als Meßmethode wurde das im Abschnitt 4.1.4 Seite 71 beschriebene untergrundfreie Verfahren ausgewählt, welches mittels Aufwärtskonvertierung das Signal ausschließlich an der Position des Photonenechos  $t = 2 \tau$  detektiert. Dadurch wird der Einfluß der Signalanteile B und C (siehe Abb. 61), die nicht auf dem Photonenecho beruhen, minimiert. Die mit der untergrundfreien Meßmethode aufgenommenen temperaturabhängigen Daten in Abb. 66 zeigen dieselben Merkmale wie die integralen Messungen, was ein weiterer Beweis für die Dominanz des Photonenechos ist. Die größere Breite der Maxima ist durch die längere Dauer der für die Aufwärtskonvertierung verwendeten Torimpulse bedingt (siehe Abschnitt 4.1.3.3 auf Seite 71). In dem beobachteten Bereich zwischen 5 und 300 K ist keine deutliche Beeinflussung des Signals durch die Temperaturänderung erkennbar. Unterschiede bei geringen Signalintensitäten resultieren aus dem Verlust an Auflösung durch zusätzliche Streuung an den Kryostatenfenstern.

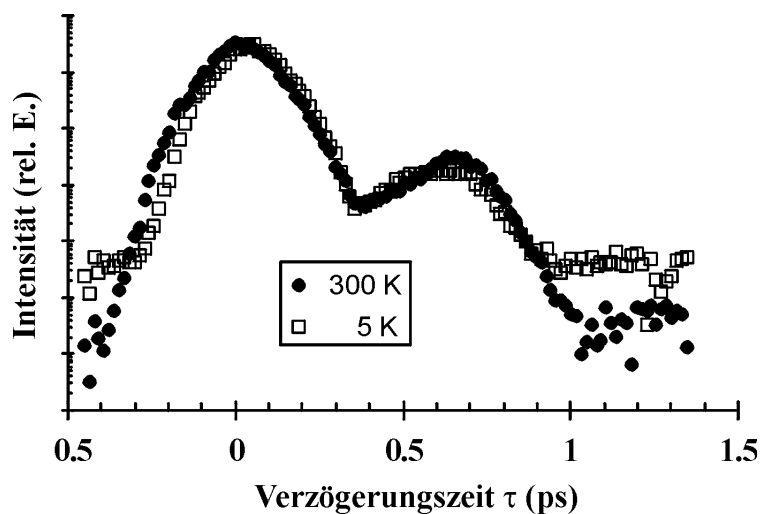


Abb. 66: halblogarithmische Darstellung des Vierwellenmischungssignals als Funktion der Verzögerungszeit bei 5 K (Quadrate) und bei Raumtemperatur (Kreise). Die Kurven wurden mit der untergrundfreien Meßmethode aufgenommen.

### 7.3.5 Diskussion

Durch die Untersuchung der verschiedenen Abhängigkeiten konnte ein umfassendes Bild von dem beobachteten Photonenechoeffekt am CdS erhalten werden. Bei Anregungswellenlängen von 600 bis 710 nm werden durch Zwei-Photonen-Absorption Ladungsträger erzeugt, die gegenüber der Bandkante einen Energieüberschuß von 1 bis 1.6 eV besitzen. Die intensiven Anregungsimpulse führen zu hoch angeregten Zuständen, es entsteht ein Plasma von Ladungsträgern mit einer Dichte von einigen  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [53]. Neben freien Elektronen und Löchern wird dieses Hochdichte-Gas von Ladungsträgern, das sich in einem Zustand weitab vom thermischen Gleichgewicht befindet, auch durch die Existenz von Exzitonen und Biexzitonen charakterisiert. Untersuchungen des nichtlinearen Brechungsindex ergaben für diese hoch angeregten Zustände eine Lebensdauer von 350 fs, unabhängig von der Anregungsintensität [53]. Die Relaxation erfolgt vorerst an die Kante des Leitungs- bzw. des Valenzbandes. Dabei wird die überschüssige Energie hauptsächlich durch longitudinale optische (LO) Phononen aufgenommen [54]. Von der Kante der Energiebänder erfolgt die Rekombination unter Emission von grünem Licht. Die Lebensdauer der an die Bandkante relaxierten Zustände hängt von der Anregungsintensität ab und ist mit 40 bis 100 ps deutlich länger als die Lebensdauer der ursprünglich angeregten hochenergetischen Zustände [54].

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die mittels Zwei-Photonen-Absorption hoch angeregten hochenergetischen Zustände Quelle eines Photonenechos sind. Der Charakter der inhomogenen Verbreiterung, die eine Voraussetzung für das Auftreten eines Echsignals ist, bleibt unklar. Während in dimensionsreduzierten Halbleitern Schwankungen der geometrischen Abmessungen mikroskopischer Strukturen (*disorder*) eine inhomogene Verbreiterung verursachen [2], kann diese Erklärung in kompakten Halbleitern wie dem untersuchten CdS nicht herangezogen werden. Offenbar bewirken hier die intensiven, spektral breiten fs-Laserimpulse durch Zwei-Photonen-Absorption die Besetzung eines inhomogen verbreiterten Ensembles von Zuständen in dem komplizierten hochenergetischen Bereich der Bandstruktur.

Eine Besonderheit des beschriebenen Effektes ist, daß auch für negative Verzögerungszeiten ein Photonenecho auftritt. Das Modell der Vierwellenmischung an unabhängigen Zweiniveausystemen (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 37) ergibt im Gegensatz zu der Beobachtung am CdS keine nichtlineare Response für  $\tau < 0$ . Theoretische Untersuchungen

von komplexeren Systemen unter Einbeziehung von Exziton-Exziton Wechselwirkung [19] zeigen jedoch, daß auch für negative Verzögerungszeiten ein Vierwellenmischungssignal zu erwarten ist. Das Photonenecho bei  $\tau < 0$  klingt laut Theorie doppelt so schnell ab wie das Signal für positive Verzögerungszeiten. Dieses Resultat stimmt exakt mit dem beobachteten Verhalten überein (siehe Abb. 59 auf Seite 123). Die zusätzlichen Terme, die diesen Effekt verursachen, haben ihren Ursprung in der Lokalfeldkorrektur, d.h. sie entstehen durch die Modulation des externen elektrischen Feldes durch lokale Felder in der unmittelbaren Umgebung der Atome [95].

Das Photonenechosignal zeigt durch seine Periodizität ein Verhalten, wie es für Quantenbeats in der Vierwellenmischung typisch ist. Derartige Beats wurden bereits an einer Reihe von Halbleitermaterialien beobachtet, so z.B. an Exzitonenübergängen in CdS [94], an GaN-Schichten [3] oder an GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-Quantentrögen [74]. Durch die zeitauflösenden Messungen konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, daß das periodische Signal *nicht* durch die Wechselwirkung des verzögerten Anregungsimpulses mit mehrfach an der Kristalloberfläche reflektierten Polariton-Wellenpaketen verursacht wird. Ein derartiger Effekt wurde z.B. in Ref. [78] als Ursache von äquidistanten Maxima im Vierwellenmischungssignal an lokalisierten Exzitonen vermutet. Abgesehen von einem anderen zeitlichen Signalverlauf hätte sich im Falle eines solchen Phänomens außerdem eine starke Abhängigkeit der Periode von der Photonenenergie zeigen müssen [27], was bei den hier beschriebenen Beats jedoch nicht der Fall war.

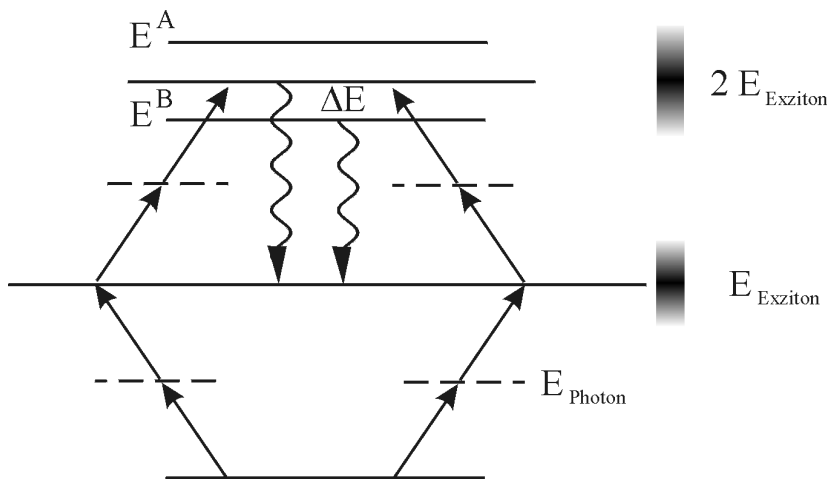


Abb. 67: Termschema für die Response der Vierwellenmischung von Exzitonen und Biexzitonen nach der Zwei-Photonen-Anregung. Dargestellt ist neben den ungebundenen Exzitonzuständen der bindende ( $E^B$ , Biexziton) und antibindende ( $E^A$ ) Zwei-Exzitonen-Zustand.

Als Ursache für die beobachteten Quantenbeats kann eine Überlagerung der Response von Biexzitonen- und Exzitonzuständen angenommen werden. Die intensiven fs-Laserimpulse führen über den Prozeß der Zwei-Photonen-Absorption zur Erzeugung eines Hochdichte-Gases freier Ladungsträger. Die hohe Ladungsträgerkonzentration ermöglicht die Bildung sowohl von Exzitonen als auch von Biexzitonen, die gegenüber den freien Exzitonen ein um die Bindungsenergie  $\Delta E$  reduziertes Energieniveau aufweisen (Abb. 67). Die Response dieser kohärent angeregten Zustände kann interferieren und somit Quantenbeats erzeugen [2].

Für den Einfluß von Biexzitonen sprechen drei unabhängige Argumente. Zum einen bietet die hohe Ladungsträgerdichte von einigen  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  die Voraussetzung dafür, daß Exziton-Exziton-Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielen. Wie quantenmechanische Rechnungen zeigen, führen derartige Prozesse für negative Verzögerungszeiten zu einem von Null verschiedenen Vierwellenmischungssignal mit der halben Abklingzeit [19], genau wie es den experimentellen Daten entspricht. Ein weiteres Indiz ist die beobachtete Periode der Beats von 700 bis 800 fs (siehe Abb. 65 auf Seite 129). Die entsprechende Energiedifferenz  $\Delta E$  beträgt 5 bis 6 meV, die typische Bindungsenergie von Biexzitonen im CdS [73]. Die spektrale Breite  $\Delta\lambda$  der verwendeten fs-Anregungsimpulse von 5 bis 6 nm entspricht einem  $\Delta E$  von 15 bis 20 meV. Derartige Impulse erlauben also ohne weiteres eine kohärente Anregung von Zuständen mit einer Energiedifferenz von 6 meV. Erst bei deutlich längeren und daher schmalbandigeren Anregungsimpulsen wäre zu erwarten, daß die Quantenbeats verschwinden, wenn die Bandbreite geringer wird als der energetische Abstand der beteiligten Niveaus. Ein solcher Test hätte jedoch eine aufwendige Umrüstung des verfügbaren Lasersystems erfordert, so daß darauf verzichtet wurde. Den dritten Hinweis auf die Beteiligung von Biexzitonen liefern die zeitauflösenden Messungen. Sie enthüllen Signale, die zeitlich vor dem Photonenecho auftreten und eher den Charakter eines freien Induktionszerfalls (*free induction decay*, FID) aufweisen. Ähnliche Signalverläufe wurden an Quantentrögen in (Zn,Cd)Se/ZnSe beobachtet [60] und konnten dem Einfluß von Biexzitonzuständen zugeordnet werden. Auch in kompakten  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ -Kristallen wurden nach Anregung lokalisierter Exzitonen Quantenbeats nachgewiesen [27]. Als eine mögliche Ursache zogen die Autoren ebenfalls die Wechselwirkung von Exzitonen- und Biexzitonzuständen in Betracht. Die in Ref. [27] beschriebenen Beats wiesen eine schwache Abhängigkeit der Periode von der

Photonenenergie auf, wobei die Tendenz mit den experimentellen Daten dieser Arbeit übereinstimmt: eine höhere Photonenenergie führte zu einer längeren Periode.

Um die Abklingzeit des Photonenechosignals von 170 fs mit der Thermalisierungszeit von 350 fs [53] in Verbindung bringen zu können, sind einige Annahmen erforderlich. Wie im Abschnitt 2.3.2 auf Seite 37 gezeigt wird, führt ein inhomogen verbreitertes System unabhängiger Zweiniveausysteme zu einem Photonenechosignal, das mit zunehmender Verzögerung  $\tau$  entsprechend  $\exp(-4\tau/T_2)$  abklingt. Voraussetzung dafür ist unter anderem eine hinreichend große inhomogene Verbreiterung ( $\delta\omega \gg T_2^{-1}$ ). Die zeitauflösenden Messungen in Abb. 60 (Seite 124) zeigen im Vergleich zum theoretischen Verlauf in Abb. 13 (Seite 40), daß diese Voraussetzung beim CdS erfüllt ist. Anderenfalls gäbe es zum Zeitpunkt  $t = 2\tau$  kein ausgeprägtes Maximum. Die Beobachtung eines nichtlinearen Signals bei negativen Verzögerungszeiten beweist jedoch, daß dieses einfache Modell nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse im hoch angeregten CdS übertragbar sind. Unter der Annahme, daß zumindest das für unabhängige Zweiniveausysteme geltende Abklingverhalten entsprechend  $\exp(-4\tau/T_2)$  auf die hoch angeregten Zustände des CdS übertragbar ist, folgt aus der Abklingzeit des Photonenechos von  $170 \pm 10$  fs eine totale Phasenrelaxationszeit von  $T_2 = 680 \pm 40$  fs. Der ermittelte Wert ist im Rahmen der Meßunsicherheit doppelt so groß wie die Thermalisierungszeit von  $T_1 = 350$  fs [53]. Es ist bemerkenswert, daß dieses Resultat konsistent ist mit der allgemeinen Beziehung  $T_2 = 2T_1$ , die man erhält, wenn in Gl. 19 (Seite 26) die reine Phasenerstörung  $T_2^*$  vernachlässigt wird. In dem Zeitrahmen von einigen 100 fs bestimmt demnach die Lebensdauer der angeregten Zustände  $T_1$  die totale Phasenrelaxationszeit. Die reine Phasenerstörung etwa durch Wechselwirkung mit Phononen spielt bei einer derart kurzen Lebensdauer offenbar noch keine Rolle. Damit erklärt sich auch, daß in dem Bereich von 5 bis 300 K keine Temperaturabhängigkeit des Photonenechos erkennbar ist.



## Literaturverzeichnis

- [1] Agarwal, R.; Krueger, B. P.; Scholes, G. D.; Yang, M.; Yom, J.; Mets, L.; Fleming, G. R. Ultrafast energy transfer in LHC-II revealed by three-pulse photon echo peak shift measurements, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2908,
- [2] Albrecht, T. F.; Bott, K.; Meier, T.; Schulze, A.; Koch, M.; Cundiff, S. T.; Feldmann, J.; Stolz, W.; Thomas, P.; Koch, S. W.; Göbel, E. O. Disorder mediated biexcitonic beats in semiconductor quantum wells, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 4436,
- [3] Aoki, T.; Mohs, G.; Kuwata-Gonokami, M. Influence of exciton-exciton interaction on quantum beats, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 3108,
- [4] Autorengruppe, Hrsg.: Madelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H.: Landolt-Börnstein, Band 17b, Berlin, Springer, **1982** 166,
- [5] Autorengruppe, Kleine Enzyklopädie Natur, Leipzig, Bibliographisches Institut, **1984**
- [6] Barber, J.; Morris, E.; Büchel, C. Revealing the structure of the photosystem II chlorophyll binding proteins, CP43 and CP47, *Biochim. Biophys. Acta*, **2000**, *1459*, 239,
- [7] Barzda, V.; Gulbinas, V.; Kananavicius, R.; Cervinskas, V.; van Amerongen, H.; van Grondelle, R.; Valkunas, L. singlet-singlet annihilation kinetics in aggregates and trimers of LHC II, *Biophys. J.*, **2001**, *80*, 2409,
- [8] Beier, W. Biophysik, Leipzig, Georg Thieme Verlag, **1960** 171,
- [9] Berthold, D. A.; Babcock, G. T.; Yocum, C. F. A highly resolved, oxygen-evolving photosystem II preparation from spinach thylakoid membranes, *FEBS Lett.*, **1981**, *134*, 231,
- [10] Bigot, J.-Y.; Daunois, A.; Oberlé, J.; Merle, J.-C. Femtosecond dephasing in  $\text{CdS}_{(x)}\text{Se}_{(1-x)}$  mixed crystals: the role of localized biexcitons, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, 1820,
- [11] Bittner, T.; Irrgang, K.-D.; Renger, G.; Wasilewski, M. R. Ultrafast excitation energy transfer and exciton-exciton annihilation processes in isolated light harvesting complexes of photosystem II (LHC II) from spinach, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11821,
- [12] Bittner, T.; Voigt, J.; Kehrberg, G.; Eckert, H.-J.; Renger, G. Evidence of excited state absorption in PS II membrane fragments, *Photosyn. Res.*, **1991**, *28*, 131,



- [13] Bittner, T.; Wiederrecht, G. P.; Irrgang, K.-D.; Renger, G.; Wasilewski, M. R. Femtosecond transient absorption spectroscopy on the light-harvesting Chl a/b protein complex of photosystem II at room temperature and 12K, *Chem. Phys.*, **1995**, *194*, 311,
- [14] Boekema, E. J.; van Roon, H.; Dekker, J. P. Specific association of photosystem II and light-harvesting complex II in partially solubilized photosystem II membranes, *FEBS Lett.*, **1998**, *424*, 95,
- [15] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, San Diego, Academic Press, **1992** 88,
- [16] Chachisvilis, M.; Kühn, O.; Pullerits, T.; Sundström V. Excitons in photosynthetic purple bacteria: Wavelike motion or incoherent hopping?, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 7275,
- [17] Chachisvilis, M.; Sundström, V. The tunneling contributions to optical coherence in femtosecond pump-probe spectroscopy of a three level system, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 5734,
- [18] Chang, H.-C.; Jankowiak, R.; Yocum, C.F.; Picorel, R.; Alfonso, M.; Seibert, M.; Small, G.J. Exciton level structure and dynamics in the CP47 antenna complex of photosystem II, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7717,
- [19] Chemla, D. S. High density excitation in quantum confined systems, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **1991**, *123*, 273,
- [20] Conelly, J. P.; Müller, M. G.; Hücke, M.; Gatzert, G.; Mullineaux, C. W.; Ruban, A. V.; Horton, P.; Holzwarth, A. V. Ultrafast spectroscopy of trimeric light-harvesting complex II from higher plants, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 1902,
- [21] Cundiff, S. T. Effects of correlation between inhomogeneously broadened transitions on quantum beats in transient four-wave mixing, *Phys. Rev. A*, **1994**, *49*, 3114,
- [22] Dahr, A.-I. A.; Lee, P. M. Calculated band gaps and excited states in semiconductors, *Phys. Scripta*, **1988**, *38*, 441,
- [23] Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Michel, H. Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction center of *Rhodospseudomonas viridis* at 3 Å resolution, *Nature*, **1985**, *318*, 618,

- [24] Demtröder, W. Laserspektroskopie, Berlin, Springer, **1993** 451, 3-540-56404-7.
- [25] den Hartog, F. T. H.; Dekker, J. P.; van Grondelle, R.; Völker, S. Spectral Distributions of "Trap"-Pigments in the RC, CP47, and CP47-RC Complexes of Photosystem II at Low Temperature: A Fluorescence Line-Narrowing and Hole-Burning Study, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 11007,
- [26] den Hollander, W. T. F.; Bakker, J. G. C.; van Grondelle, R. Trapping, loss and annihilation of excitations in a photosynthetic system, *Biochim. Biophys. Acta*, **1983**, *725*, 492,
- [27] Dinger, A.; Ell, R.; Reznitzky, A.; Klochikihin, A.; Klingshirn, C. Exciton dephasing, polariton propagation and quantum beats in  $\text{CdS}_{(1-x)}\text{Se}_{(x)}$ , *Phys. Stat. Sol. B*, **2000**, *211*, 485,
- [28] Eads, D. D.; Castner, E. W.; Alberte, R. S.; Mets, L.; Fleming, G. R. Direct observation of energy transfer in a photosynthetic membrane: chlorophyll b to chlorophyll a transfer in LHC, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 8271,
- [29] Eichler, H. J.; Günter, P.; Pohl, D. W. Laser-Induced Dynamic Gratings, Berlin, Springer, **1986**
- [30] Eichler, H.-J.; Gobrecht, H.; Krystek, M.; Niedrig, H.; Richter, M.; Schoenebeck, H.; Weber, H.; Weber, K. Hrsg.: Gobrecht, H.: Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III Optik, Berlin, Walter de Gruyter, **1987** 459,
- [31] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, W.; Weinreich, G. Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, *7*, 118,
- [32] Gillbro, T.; Sundström, V.; Sandström, A.; Spangfort, M.; Andersson, B. Energy transfer within the isolated light-harvesting chlorophyll a/b protein of photosystem II (LHC-II), *FEBS Lett.*, **1985**, *193*, 267,
- [33] Gilliot, P.; Brinkmann, D.; Kudrna, J. K.; Cregut, O.; Levy, R.; Arnoult, A.; Cibert, J.; Tatarenko, S. Quantum beats between trion and exciton transitions in modulation-doped CdTe quantum wells, *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 5797,
- [34] Gradinaru, C. C.; van Stokkum, I. H. M.; Pascal, A. A.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. Identifying the Pathways of Energy Transfer between Carotenoids and

- Chlorophylls in LHCII and CP29. A Multicolor, Femtosecond Pump-Probe Study, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 9330,
- [35] Gradinaru, C.C.; Özdemir, S.; Gülen, D.; van Stokkum, I. H. M.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. The flow of excitation energy in LHCII monomers: implications for the structural model of the major plant antenna, *Biophys. J.*, **1998**, *75*, 3064,
- [36] Hillmann, F. Diplomarbeit: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur nichtlinearen Absorption von Bestandteilen des Photosyntheseapparates, HU-Berlin, **1995**
- [37] Holzwarth, A. R. Applications of ultrafast laser spectroscopy for the study of biological systems, *Quarterly Reviews of Biophysics*, **1989**, *22*, 239,
- [38] Hönig, T.; Gutowski, J.; Nägele, M.; Broser, I. Strong optical nonlinearities due to shallow impurities in CdS, *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 9015,
- [39] Irrgang, K.-D.; Boekema, E. J.; Vater, J.; Renger, G. Structural determination of the photosystem II core complex from spinach, *Eur. J. Biochem.*, **1988**, *178*, 209,
- [40] Jankowiak, R.; Zazubovich, V.; Rätsep, M.; Matsuzaki, S.; Alfonso, M.; Picorel, R.; Seibert, M.; Small, G. J. The CP43 Core Antenna Complex of Photosystem II Possesses Two Quasi-Degenerate and Weakly Coupled Qy-Trap States, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 11805,
- [41] Jennings, R. C.; Bassi, R.; Garlaschi, F. M.; Dainese, P.; Zuchelli, G. Distribution of chlorophyll spectral forms in the chlorophyll-protein complexes of photosystem II antenna, *Biochemistry*, **1993**, *32*, 3203,
- [42] Joschko, M.; Hasselbeck, M.; Woerner, M.; Elsaesser, T.; Hey, R.; Kostial, H.; Ploog, K. Excitonic and free-carrier quantum beats created by femtosecond excitation at the band edge of GaAs, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 10470,
- [43] Jursenas, S.; Kurilcik, G.; Zukauskas, A. Dense electron-hole plasma cooling due to second nonequilibrium-phonon bottleneck in CdS crystallites, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 12937,
- [44] Kehrberg, G.; Voigt, J.; Schrötter, T.; Renger, G. Exciton equilibration in the light-harvesting complex of Photosystem II of higher plants, *Biochim. Biophys. Acta*, **1995**, *1231*, 147,

- [45] Kleima, F. J.; Gradinaru, C. C.; Calkoen, F.; van Stockum, I. H. M.; van Grondelle, R. Energy transfer in LHCII monomers at 77K studied by sub-picosecond transient absorption spectroscopy, *Biochemistry*, **1997**, *36*, 15262,
- [46] Koechner, W. Solid-State Laser Engineering, Heidelberg, Springer, **1992** 0-387-18747-2.
- [47] Kühlbrandt, W. Structure and function of the plant light-harvesting complex LHCII, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1994**, *4*, 519,
- [48] Kühlbrandt, W. Three-dimensional structure of the light-harvesting chlorophyll a/b-protein complex, *Nature*, **1984**, *307*, 478,
- [49] Kühlbrandt, W.; Wang, D. N.; Fujiyoshi, Y. Atomic model of plant light-harvesting complex by electron crystallography, *Nature*, **1994**, *367*, 614,
- [50] Kuwata-Gonokami, M.; Aoki, T.; Ramkumar, C.; Shimano, R.; Svirko, Y. P. Role of exciton-exciton interaction on resonant third-order nonlinear optical responses, *J. of Lumin.*, **2000**, *87*, 162,
- [51] Kwa, S. L. S.; van Amerongen, H.; Lin, S.; Dekker, J. P.; van Grondelle, R.; Struve, W. S. Ultrafast energy transfer in LHC-II trimers from Chl a/b light-harvesting antenna of photosystem II, *Biochim. et Biophys. Acta*, **1992**, *1102*, 202,
- [52] Laible, P. D.; Knox, R. S.; Owens, T. G. Detailed balance in Förster-Dexter excitation transfer and its application to photosynthesis, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, *102*, 1641,
- [53] Lami, J.-F.; Gilliot, P.; Hirlimann, C. Observation of interband two-photon absorption saturation in CdS, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 1632,
- [54] Lami, J.-F.; Hirlimann, C. Two-photon excited room-temperature luminescence of CdS in the femtosecond regime, *Phys. Rev. B.*, **1999**, *60*, 4763,
- [55] Linschitz, H.; Sarkanen, K. The absorption spectra and decay kinetics of the metastable states of chlorophyll a and b, *J. of Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 4826,
- [56] Liu, B.; Napiwotzki, A.; Eckert, H.-J.; Eichler, H. J.; Renger, G. Studies on the recombination kinetics of the radical pair  $P680^+Pheo^-$  in isolated PS II core complexes from spinach, *Biochim. Biophys. Acta*, **1993**, *1142*, 129,

- [57] Lokstein, H.; Leupold, D.; Voigt, B.; Nowak, F.; Ehlert, J.; Hoffmann, P.; Garab, G. Nonlinear Polarization spectroscopy in the frequency domain of light-harvesting complex II: absorption band structure and exciton dynamics, *Biophys. J.*, **1995**, *69*, 1536,
- [58] Mills, D. L. *Nonlinear Optics*, New York, Springer, **1991** 46, 0-387-54192-6.
- [59] Mukamel, S. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, New York, Oxford University Press, **1995** 149, 0-19-509278-3.
- [60] Nickolaus, H.; Henneberger, F. Biexcitonic four-wave-mixing signal in quantum wells: Photon-echo versus free-induction decay, *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, 8774,
- [61] Pearlstein, R. M. Exciton migration and trapping in photosynthesis, *Photochem. Photobiol.*, **1982**, *35*, 835,
- [62] Peterman, E. J. G.; Gradinaru, C. C.; Calkoen, F.; Borst, J. C.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. Xanthophylls in light harvesting complex II of higher plants: Light harvesting and triplet quenching, *Biochemistry*, **1997**, *36*, 12208,
- [63] Pieper, J. Dissertation: Anwendung der hochauflösenden Laserspektroskopie zur Untersuchung der Energieniveaustuktur und der Elektron - Phonon - Wechselwirkung im lichtsammelnden Komplex II grüner Pflanzen, HU-Berlin, **2000**
- [64] Pieper, J.; Rätsep, M.; Jankowiak, R.; Irrgang, K.-D.; Voigt, J.; Renger, G.; Small, G. J. Qy-Level structure and dynamics of solubilized light-harvesting complex II of green plants: pressure and hole burning studies, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2412,
- [65] Pieper, J.; Voigt, J.; Renger, G.; Small, G. J. Analysis of phonon structure in line-narrowed optical spectra, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *310*, 296,
- [66] Porra, R. J.; Thompson, W. A.; Kriedemann P. E. Determination of accurate extinction coefficients and simultaneous equations for assaying chl a and b extracted with for different solvents: Verification of the concentration of chl standards by atomic absorption spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta* , **1989**, *975*, 384,
- [67] Renger, G. Energy transfer and trapping in photosystem II, Hrsg.: Barber, J.: *Topics in Photosynthesis*, Band 12, Amsterdam, Elsevier, **1992** 45,

- [68] Renger, T. Dissertation: Theory of dissipative ultrafast exciton motion in photosynthetic antennae, HU-Berlin, **1998**
- [69] Renger, T.; May, V. Simulations of frequency-domain spectra: structure-function relationships in photosynthetic pigment-protein complexes, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 5228,
- [70] Renger, T.; Voigt, J.; May, V.; Kühn, O. Dissipative Exciton Motion in a Chlorophyll a/b Dimer of the Light Harvesting Complex of Photosystem II: Simulation of Pump-Probe Spectra, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15654,
- [71] Renger, T.; May, V. Theory of multiple exciton effects in the photosynthetic antenna complex LHC-II., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 7232,
- [72] Rogl, H.; Kühlbrandt, W. Mutant trimers of light harvesting complex II exhibit altered pigment content and spectroscopic features, *Biochemistry*, **1999**, *38*, 16214,
- [73] Saito, H.; Shionoya, S. Hrsg.: Williams, F.: Proceedings of the international conference on Luminescence, Leningrad, New York, Plenum Press, **1973** 104,
- [74] Schmitt-Rink, S.; Bennhardt, D.; Heuckeroth, V.; Thomas, P.; Haring, P.; Maidorn, G.; Bakker, H.; Leo, K.; Kim, D.-S.; Shah, J.; Köhler, K. Polarization dependence of heavy- and light-hole quantum beats, *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 10460,
- [75] Schödel, R. Dissertation: Zur Kinetik von Singulett- und Triplett-Anregungen im Lichtsammelkomplex des Photosystems II höherer Pflanzen, HU-Berlin, **1999**
- [76] Schödel, R.; Hillmann, F.; Schrötter, T.; Irrgang, K.-D.; Voigt, J.; Renger, G. Kinetics of excited states of pigment clusters in solubilized light-harvesting complex II: Photon density-dependent fluorescence yield and transmittance, *Biophys. J.*, **1996**, *71*, 3370,
- [77] Schwab, H.; Dörnfeld, C.; Göbel, E. O.; Hvam, J. M.; Klingshirn, C.; Kuhl, J. V.; Lyssenko, G.; Majumder, F. A.; Noll, G.; Nunnenkamp, J.; Pantke, K. H.; Renner, R.; Reznitzky, A.; Siegner, U.; Swoboda, H. E.; Weber, C. Dynamics of excitons in CdS, CdSe and CdS<sub>(1-x)</sub>Se<sub>(x)</sub>, *Phys. Stat. Sol. B*, **1992**, *172*, 479,
- [78] Schwab, H.; Lyssenko, V. G.; Hvam, J. M.; Urban, M.; Klingshirn, C. Dephasing and energy relaxation of localized excitons in CdS<sub>(1-x)</sub>Se<sub>(x)</sub> mixed crystals, *J. Cryst. Growth*, **1992**, *117*, 778,

- [79] Seydack, M.; Redlin, H.; Voigt, J. On the dependence of LHC II fluorescence lifetimes on temperature, Hrsg.: Mathis, P.: Photosynthesis: from light to biosphere, Proc. Xth Intern. Photosynthesis Conf., Band 1, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, **1995** 335,
- [80] Shen, Y. R. The Principles of Nonlinear Optics, New York, John Wiley & Sons, **1984**
- [81] Shepanski, J. F.; Anderson jr., R. W. Chlorophyll-a excited singlet state absorption measured in the picosecond time regime, Chem. Phys. Lett., **1981**, 78, 165,
- [82] Siefermann-Harms, D. The light harvesting and protective functions of carotenoids in photosynthetic membranes, Physiol. Plantarum, **1987**, 69, 561,
- [83] Spiegelberg, F.; Gutsche, E.; Voigt, J. Exciton-phonon interaction in CdS, Phys. Stat. Sol. B, **1976**, 77, 233,
- [84] Staehelin, L. A. Chloroplast structure and supramolecular organization of photosynthetic membranes, Encyclopedia of plant physiology, Photosynthesis III, Band 19, Berlin, Springer, **1986**
- [85] van Amerongen, H.; van Grondelle, R. Understanding the energy transfer function of LHC-II, the major light-harvesting complex of green plants, J. Phys. Chem. B , **2001**, 105, 604,
- [86] van Grondelle, R. Excitation energy transfer, trapping and annihilation in photosynthetic systems, Biochim. Biophys. Acta, **1985**, 811, 147,
- [87] Vanagas, E.; Moniatte, J.; Mazilu, M.; Riblet, P.; Hönerlage, B.; Juodkazis, S.; Paille, F.; Plenet, J. C.; Dumas, J. G.; Petrauskas, M.; Vaitkus. J. Dynamics of optical nonlinearities induced by strong light illumination in CdS nanocrystallites, J. Appl. Phys., **1997**, 81, 3586,
- [88] Vasilev, S.; Irrgang, K.-D.; Schrötter, T.; Bergmann, A.; Eichler, H.-J.; Renger, G. Quenching of chlorophyll a fluorescence in the aggregates of LHCII: steady state fluorescence and picosecond relaxation kinetics, Biochemistry, **1997**, 36, 7503,
- [89] Visser, H. M.; Kleima, F. J.; van Stokkum, I. H. M.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. Probing the many energy-transfer processes in photosynthetic light harvesting complex II at 77 K using energy-selective sub-ps transient absorption spectroscopy, Chem. Phys. , **1996**, 210, 297,

- [90] Voigt, J.; Renger, T.; Schödel, R.; Schrötter, T.; Pieper, J.; Redlin, H. Excitonic effects in the light harvesting complex of higher plants, *Phys. Stat. Sol. B*, **1996**, *194*, 333,
- [91] Voigt, J.; Schrötter, T. Phonon assisted exciton transitions on LHC-II complexes- a long wavelength absorption mechanism by cooperative action of photons and protein vibrations, *Z. Phys. Chem.*, **1999**, *211*, 181,
- [92] Völker, M.; Ono, T. A.; Inoue, Y.; Renger, G. Effect of trypsin on PS II particles. Correlation between Hill-activity, Mn-abundance and peptide pattern, *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, *806*, 25,
- [93] Völker, S. Spectral hole-burning in crystalline and amorphous organic solids. Optical relaxation processes at low temperature, Hrsg.: Fünfschilling, J.: *Relaxation processes in molecular excited states*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, **1989** 174,
- [94] Weber, D.; Petri, W.; Woggon, U.; Klingshirn, C. F.; Shevel, S.; Göbel, E. O. Quantum beats of exciton polaritons in hexagonal CdS crystals, *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, 12848,
- [95] Wegener, M.; Chemla, D. S.; Schmitt-Rink, S.; Schäfer, W. Line shape of time-resolved four-wave mixing, *Phys. Rev. A*, **1990**, *42*, 5657,
- [96] Yajima, T.; Taira, Y. Spatial optical parametric coupling of picosecond light pulses and transverse relaxation effect in resonant media, *J. Phys. Soc. Jap.*, **1979**, *47*, 1620,
- [97] Yu, S.; Kim, D.; Kim, D. S.; Lee, Y. H.; Cho, Y. H.; Choe, B. D.; Lee, J. H. Femtosecond degenerated four-wave mixing in 500  $\mu\text{m}$  undoped GaAs and 350  $\mu\text{m}$  undoped InP far below band gap, *J. Appl. Phys.*, **1997**, *81*, 6928,
- [98] Zouni, A.; Witt, H.-T.; Kern, J.; Fromme, P.; Krauss, N.; Saenger, W.; Orth, P. Crystal structure of photosystem II from *Synechococcus elongatus* at 3.8 Å resolution, *Nature*, **2001**, *409*, 739,
- [99] Zuber, H. Structure of light-harvesting antenna complexes of photosynthetic bacteria, cyanobacteria and red algae, *TIBS*, **1986**, *11*, 414,



## Publikationen

- R. Schödel, **F. Hillmann**, T. Schrötter, K.-D. Irrgang, J. Voigt, G. Renger, *Kinetics of excited states of pigment clusters in solubilized light-harvesting complex II: Photon density-dependent fluorescence yield and transmittance*, **1996**, Biophys. J. 71: 3370-3380
- **F. Hillmann**, J. Voigt, H. Redlin, R. Schödel *Transient absorption line shape analysis of LHC II with femtosecond resolution*, **1998**, XI-th International Congress on Photosynthesis, Budapest, Hungary (Book of Abstracts, Poster SY 1-2 P42)
- **F. Hillmann**, J. Voigt, H. Redlin, *Two-photon excited photon echo in CdS*, **2000**, Appl. Phys. Lett. 77, 25: 4181-4183
- **F. Hillmann**, J. Voigt, H. Redlin, K.-D. Irrgang, G. Renger, *Optical dephasing in the light-harvesting complex II: A two-pulse photon echo study*, **2001**, J. Phys. Chem. B 105: 8607-8615

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Joachim Voigt, der mir die Möglichkeit bot, die vorliegende Arbeit in seiner Arbeitsgruppe „Molekulare Biophysik und Spektroskopie“ am Institut für Physik der HU Berlin anfertigen zu können. Die fachlichen Diskussionen, stimulierenden Hinweise und insbesondere die Bereitschaft, meine Arbeit über seine Emeritierung hinaus zu betreuen, schufen die Grundlagen für das Zustandekommen dieser Dissertation.

Einen großen Anteil an den erzielten Ergebnissen hat Dr. Harald Redlin. Ein Teil der experimentellen Daten stammt aus der Zeit der gemeinsamen Tätigkeit. Durch die Zusammenarbeit mit ihm habe ich vieles gelernt, was für die Anfertigung dieser Dissertation unerlässlich war, seien es fachliche Zusammenhänge oder experimentelle Fertigkeiten im Umgang mit dem Femtosekunden-Lasersystem. Auch alle anderen ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Voigt trugen zum Gelingen meiner Arbeit bei, nicht zuletzt aufgrund der guten Arbeitsatmosphäre, die durch Kooperation und Hilfsbereitschaft geprägt war. Besonders erwähnt seien Dr. Jörg Pieper, Dr. René Schödel und Dr. Thomas Renger, die durch ergiebige Diskussionen so manche Unklarheit beseitigt und meinen Horizont erweitert haben. Zu besonderem Dank bin ich auch Dipl.-Ing. Klaus Palis verpflichtet, der nicht nur die experimentelle Arbeit durch technische Assistenz beförderte, sondern auch die Grafiken zum Meßaufbau in dieser Arbeit gestaltet hat. Mein Dank gilt außerdem der Sekretärin Frau Regine Reichmann.

Diese Arbeit wäre unmöglich ohne die Kooperation mit Dr. Klaus-Dieter Irrgang sowie Prof. Dr. Gernot Renger vom Max-Volmer-Institut der TU Berlin. Nicht nur durch die Bereitstellung der hochwertigen LHC II-Proben sondern auch durch fruchtbare Diskussionen haben sie einen Anteil an der vorliegenden Dissertation.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) verdient meine Anerkennung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 312.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für ihren unverzichtbaren Beistand bedanken. Meiner Freundin Birgit Stolzenberg rechne ich ihre Unterstützung und ihr großes Verständnis für meine oftmals zeitraubende Tätigkeit hoch an.

## Tabellarischer Lebenslauf

Frank Hillmann, geboren am 03. Oktober 1967 in Neubrandenburg (Meckl.-Vorp.)

Mutter :	Bärbel Hillmann (geb. Trüde)
Vater :	Harry Hillmann
1974-1982	Besuch der Allgemeinbildenden Oberschule „Johann Heinrich Voß“ in Penzlin (Meckl.-Vorp.)
1982-1986	Besuch der Erweiterten Oberschule „Clara Zetkin“ in Neustrelitz (Meckl.-Vorp.)
Juli 1986	Abitur
1986-1989	Wehrdienst
01.09.1989	Immatrikulation zum Physikstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin
21.02.1992	Diplomvorprüfung
18.04.1995	Abschluß des Physikstudiums  Thema der Diplomarbeit: „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur nichtlinearen Absorption von Bestandteilen des Photosyntheseapparates“
1995-2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl „Molekulare Biophysik und Spektroskopie“ des Instituts für Physik an der Humboldt-Universität zu Berlin Arbeit an der Promotion
Juli 2001	Fertigstellung der Dissertation

Berlin, 10.11.2001

Dipl.-Phys. Frank Hillmann

## **Persönliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, die Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben.

Ich habe mich anderwärts nicht um einen Doktorgrad beworben und besitze einen entsprechenden Doktorgrad nicht.

Ich erkläre die Kenntnisnahme der dem Verfahren zugrunde liegenden Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin.

Berlin, 10.11.2001

Dipl.-Phys. Frank Hillmann